TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

Les traitements de l'eau

Procédés physico-chimiques et biologiques
Cours et problèmes résolus

Claude CARDOT

nouvelle édition

ellipses

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

Les traitements de l'eau

Procédés physico-chimiques et biologiques
Cours et problèmes résolus

Claude CARDOT

nouvelle édition



filières technologiques des enseignements supérieurs

Niveau A	**Approche (éléments, résumés ou travaux dirigés)**	**IUT - BTS - 1er cycle**
Niveau B	**Bases (cours avec exercices et problèmes résolus)**	**IUP - Licence**
Niveau C	**Compléments (approfondissement, spécialisation)**	**Écoles d'ingénieurs, Master**

L'ouvrage : niveau B (IUP - Licence)

Aux étudiants en génie de l'environnement et aux professionnels concernés par les problèmes de l'eau, est proposé un panorama complet et synthétique des procédés physico-chimiques et biologiques de traitement des eaux potables et eaux usées. L'ouvrage analyse les processus de base (coagulation, décantation, filtration, boues activées) et développe une théorisation de la biologie de l'épuration. Une place de choix est réservée aux nouveaux traitements (techniques membranaires, biofiltration) et aux nouveaux enjeux (sous-produits de désinfection et d'épuration).

Le cours, clair et facilement abordable, est complété par des exercices concrets et des problèmes entièrement résolus.

L'auteur :

Claude Cardot, agrégé de génie biologique-biochimie est enseignant au lycée de Borda à Dax, où il a participé à la mise en place du BTS métiers de l'eau. Il a développé des cycles de conférences, animé diverses formations de techniciens et il est co-auteur de l'ouvrage Techniques appliquées au traitement de l'eau *paru dans la même collection.*

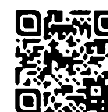


Illustration de couverture : Dessin de Léonard de Vinci.


9 782729 861872

www.editions-ellipses.fr

TECHNOSUP

Les FILIÈRES TECHNOLOGIQUES des ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS

GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

Les traitements de l'eau

Procédés physico-chimiques et biologiques
Cours et problèmes résolus



Claude CARDOT

Agrégé de génie biologique-biochimie
Lycée de Borda, Dax



Dans la même collection

- Techniques appliquées au traitement de l'eau 256 p. (B) (coord.) Cl. CARDOT
- Pollution atmosphérique. Causes, conséquences, solutions, perspectives 224 p. (B) P. MASCLET
- La lutte biologique. Application aux arthropodes et adventices. 320 p. (B) B. PINTUREAU
- Biodégradation des matériaux. (288 p. (C) A. CORNET, F. FEEUGEAS, B. TRIBOULET
- Gestion des déchets. Réglementation, organisation, mise en œuvre 224 p. (A)Th. ROGAUME
- Traitement des déchets. Valorisation, élimination. 288 p. (A) A. ADDOU

ISBN 978-2-7298-6187-2



Remerciements à :

M. CHEZE, directeur de collection, pour sa confiance.

M. LEYRAL, Inspecteur général, décédé en 2007, pour m'avoir permis d'enseigner en BTS ''Métiers de l'eau ''.

PREFACE

La deuxième édition de cet ouvrage a été conçue à l'intention des étudiants dans le)maine de l'environnement et plus particulièrement dans le traitement de l'eau. Il adresse également à un vaste public constitué de techniciens et d'élus confrontés d'une çon cruciale à une gestion équilibrée et rationnelle de l'eau.

Présenter, en quelques 300 pages, une vue globale et synthétique des procédés de aitement de l'eau potable ou usée, imposait des choix. Cette deuxième édition a gardé organisation de la première parue il y a maintenant 11 années. En conséquence, dans un)uci pédagogique, l'ouvrage se divise en quatre parties reprenant les procédés physico- ıimiques, puis biologiques et leurs applications à l'eau potable et usée.

Plusieurs chapitres ont été totalement refondus ou complétés pour être en adéqua- on avec les nouveaux concepts de traitement ou avec l'évolution de la législation en vi- ıeur.

Les problèmes actuels tels que les pesticides et les sous-produits de désinfection)ur l'eau potable, ou ceux issus de l'épuration (refus de dégrillage, sables, graisses,)ues) sont étudiés de leur genèse à leurs traitements. Les technologies récentes membra- ıires appliquées à la production d'eau potable ou à l'épuration des eaux usées sont trai- es.

Le lecteur trouvera un cours simple et précis, ainsi que de nombreux exercices et roblèmes d'application intégralement corrigés qui ont été enrichis dans cette édition.

L'auteur

TABLE DES MATIÈRES

A - PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES

EAU POTABLE-EAU USEE : LEURS TRAITEMENTS

1- EAU POTABLE

1.1- Différents types d'eau

Les eaux à visée de potabilisation pour la consommation humaine sont de différentes natures.

Les eaux souterraines constituent 22 % des réserves d'eau douce soit environ 1000 milliards de m^3. Leur origine est due à l'accumulation des infiltrations dans le sol qui varient en fonction de sa porosité et de sa structure géologique. Elles se réunissent en nappes. Il en existe plusieurs types. La nappe libre est directement alimentée par les eaux de ruissellement. Très sensible à la pollution, elle est à l'origine des sources et des forages. Par opposition, la nappe captive est séparée de la surface du sol par une couche imperméable. Elle n'est donc pas alimentée directement par le sol. Elle se situe à de grandes profondeurs et par conséquence est peu sensible aux pollutions. Enfin, les réserves d'eau à l'aplomb des fleuves ou rivières constituent les nappes alluviales.

Les eaux souterraines sont généralement d'excellente qualité physico-chimique et bactériologique. Néanmoins, les terrains traversés en influencent fortement la minéralisation. Celle-ci est faible dans les terrains anciens de type granite et schiste, et élevée dans les terrains sédimentaires comme les calcaires. Elles sont pauvres en O_2 dissous et exemptes de matières organiques sauf en cas de pollution.

Les eaux de surface se répartissent en eaux circulantes (courantes) ou stockées (stagnantes). Elles se forment à partir, soit de l'émergence de nappes profondes en source, soit du rassemblement d'eau de ruissellement.

Elles sont généralement riches en gaz dissous, en matières en suspension et organiques, ainsi qu'en plancton. Elles sont très sensibles à la pollution minérale et organique du type nitrate et pesticide d'origine agricole.

1.2 - Classement de l'eau brute

Ce travail est indispensable et obligatoire conformément à la législation en vigueur. La section 2 du décret 2001-1220 précise les exigences de qualité que doivent respecter les eaux superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. L'annexe I-3 en dresse les différents paramètres.

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	A1 G	A1 I	A2 G	A2 I	A3 G	A3 I
Organoleptiques	Coloration	mg.L^{-1}	10	20	50	100	50	200
	Odeur	dilution	3		10		20	
Physico-chimiques	pH	Unités pH	6,5-8,5		5,5-9		5,5-9	
	Chlorure	mg.L^{-1}	200	-	200	-	200	
	Sulfate	mg.L^{-1}	150	250	150	250	150	250
Substances indésirables	Nitrate	mg.L^{-1} NO_3	25	50		50		50
	Ammoniaque	mg.L^{-1} NH_4	0,05		1	1,5	2	4
	Phénol	mg.L^{-1}		0,001	0,001	0,005	0,01	0,1
	Manganèse	mg.L^{-1} Mn	0,05		0,1		1	
Substances toxiques	Cadmium	µg.L^{-1} Cd	1	5	1	5	1	5
	Mercure	µg.L^{-1} Hg	0,5	1	0,5	1	0,5	1
	Pesticides	µg.L^{-1}		0,5		0,5		5
	Par substance	µg.L^{-1}		0,1		0,1		2
Microbiologiques en N/100 mL	*Escherichia coli*	N/100 mL	20		2000		20000	
	Entérocoques	N/100 mL	20		1000		10000	

***Tableau 1**- Extraits de l'annexe I-3 du décret 2001-1220.*

La classe de l'eau brute est évidemment déterminée à partir d'une analyse complète suivant les paramètres donnés dans l'annexe I-3. Pour une eau donnée, il faut que 95% des échantillons aient leurs valeurs inférieures à la valeur impérative et 90 % d'entre eux soient conformes à la valeur guide. Les 5 ou 10 % restants doivent respecter, entre autres, les conditions suivantes:

- la valeur des paramètres ne doit pas excéder 50 % de celles fixées, exception faite de la température, du pH, de l'oxygène dissous et des paramètres microbiologiques.
- il ne peut en découler aucun danger pour la santé publique.

De la qualité de la ressource dépendra la filière à mettre en place. Un traitement physique simple telle qu'une filtration suivie d'une désinfection est exigée pour la classe A1. Une filière incorporant un traitement physique, chimique et une désinfection permet d'assurer la potabilisation d'une eau classée A2. Une étape complète de clarification est donc obligatoire. La classe A3 demande un traitement physique et chimique poussé, un affinage et une désinfection. Il s'agit d'une filière complète incorporant préoxydation, clarification, interoxydation, adsorption sur charbon actif et une désinfection finale.

1. 3- Filières de traitement

Les éléments à retirer de l'eau à traiter sont différents selon l'origine de celle-ci.

	Eau de surface	Eau souterraine
Eléments insolubles	- MES, matières décantables, colloïdes - débris animaux et végétaux - bactéries, virus, parasites	- bactéries, virus, parasites
Eléments solubles	- micropolluants minéraux - micropolluants organiques	- micropolluants minéraux - micropolluants organiques

***Tableau 2**- Eléments à considérer selon l'origine de l'eau.*

La philosophie du traitement consiste à appliquer deux grandes règles qui sont également appropriées au traitement des eaux usées. Les prétraitements physiques tels que dégrillage, tamisage, dessablage et dégraissage permettent de retirer certains composés. On peut ensuite transformer la substance soit pour la retirer de l'eau soit pour l'y laisser. Dans le premier cas, le traitement coagulation-décantation-filtration constitue la clarification. On coagule puis on flocule les particules colloïdales en vue de former du floc qui décante. La filtration sur sable en retient le reliquat. La mise en oeuvre de charbon actif en poudre ou en grains permet l'adsorption de certains micropolluants comme les pesticides. Enfin, la préoxydation oxyde certains composés et les transforment en précipités. C'est le cas du fer et du manganèse. La biodégradation modifie la structure de molécules qui persistent dans l'eau sous une autre forme. On peut citer la nitrification.

Les moyens de correction sont nombreux. En général, une filière de potabilisation appliquée à une eau de surface comporte des traitements à large spectre d'action tels que clarification, adsorption et oxydation. Les déferrisation, démanganisation, dénitratation sont les principaux traitements spécifiques de l'eau souterraine.

2 - EAU USEE URBAINE

2.1- Paramètres

La pollution carbonée se quantifie par 3 grandeurs : les MES, la DCO et la DBO_5.

La demande chimique en oxygène, notée DCO, représente la quantité d'O_2 consommée par toutes les matières réductrices. L'élément oxygène est fourni par un oxydant très puissant (dichromate de potassium) en condition acide et à ébullition pendant 2 heures. La quasi totalité des matières sont oxydées. La demande biochimique en oxygène ou DBO_5 est la quantité de cet élément consommé par les micro-organismes pour assurer la dégradation des matières biodégradables en 5 jours, à 20 °C et à l'obscurité. L'unité de la DCO et de la DBO_5 est le mg $O_2.L^{-1}$. La quantité de matières organiques et minérales en suspension dans l'eau est mesurée par les MES (matières en suspension). Elles caractérisent la pollution particulaire d'une eau.

La pollution azotée se caractérise par des formes réduites (NH_4^+, $N_{organique}$) et oxydées (NO_3^-, NO_2^-). L'azote Kjeldahl, noté NKT ou NK, est égal à la somme des concentrations des ions ammonium et de l'azote organique et s'exprime en mg $N.L^{-1}$. L'azote global (NGL) représente la totalité de ces éléments exprimée en mg $N.L^{-1}$.

Le phosphore existe sous forme d'orthophosphates PO_4^{3-}, de polyphosphates et de phosphore organique. Le paramètre P_t est la somme de tous ces composés. En sortie de station d'épuration, le phosphore est à 90% sous forme d'orthophosphates.

Dans le cas des eaux résiduaires urbaines, les exigences épuratoires ne s'appliquent qu'aux seuls paramètres mesurant la pollution carbonée, azotée et phosphorée. Mais on mesure d'autres formes de pollution. Les matières inhibitrices (MI), caractérisant une toxicité directe, sont quantifiées sur des daphnies. Un litre d'effluent représente N Equitox s'il faut le diluer N fois pour provoquer l'immobilisation en 24 heures de 50 % de la popula-

tion initiale. Les hydrocarbures et les ions cyanures font partie des matières inhibitrices. Les métaux lourds (Hg^{2+}, Ni, Pb^{2+}, Cr^{3+}, As, Cd, Se) sont pris en compte par le paramètre METOX et les composés organochlorés par AOX ou TOX. Ces deux types de polluants sont responsables d'une toxicité indirecte et par accumulation dans les tissus graisseux. Leur bioaccumulation a fait interdire certains pesticides organochlorés tel que le DDT depuis de nombreuses années mais ce type de composés sont présents dans le sang des mammifères y compris le notre.

2.2 - Composition - Répartition

Un effluent urbain présente de fortes teneurs en matières organiques biodégradables, des sels minéraux et des germes fécaux. La quantité de pollution journalière rejeté par un habitant donne l'équivalent-habitant. Les concentrations se répartissent comme suit :

Matières en suspension	90 g
Matières oxydables	57 g
DBO_5	60 g
DCO	120 g
Azote réduit	15 g
Phosphore total	4 g
Matières inhibitrices	0,2 *
METOX	0,23 g
AOX	0,05 g
Graisses	22 g

Tableau 3*- Quantité journalière par Habitant.*
Les matières inhibitrices se mesurent en équitox..

pH	7,5 - 8,5
MES	100 - 400
DBO_5	150 - 500
DCO	300 - 1000
NTK	30 - 100
$N\text{-}NH_4^+$	20 - 80
$N\text{-}NO_2^-$	< 1
$N\text{-}NO_3^-$	< 1
Phosphore	10 - 25

Tableau 4*- Concentrations moyennes.*
L'unité est le $mg.L^{-1}$.

Il convient d'ajouter les paramètres bactériologiques. On dénombre respectivement pour les coliformes totaux, fécaux et les streptocoques fécaux 10^7 à 10^9, 10^6 à 10^8, 10^5 à 10^7 bactéries pour 100 ml. Le phosphore a une double origine. Une moitié provient du métabolisme humain et l'autre des lessives. Cette tendance s'estompe du fait de l'apparition des produits sans polyphosphates. Les graisses sont purement organiques, sauf pollution particulière comme le déversement d'huiles de vidange. La fourchette de la DBO_5 s'établit entre 54 et 65 g par jour et par habitant en fonction du lieu et du niveau de vie. La valeur de 60 $g.j^{-1}.hb^{-1}$ est à retenir pour le dimensionnement des installations. De la même façon, le débit d'eau usée varie de 150 en milieu rural à 350 $L.hb^{-1}.j^{-1}$ en milieu fortement urbanisé.

La répartition des différents paramètres en terme d'éléments décantables, colloïdaux et solubles est à connaître pour comprendre les traitements physico-chimiques ou biologiques mis en place et leur efficacité. La filière biologique s'avère seule capable d'éliminer la pollution soluble type azote et DCO soluble.

	Matières décantables	**Matières non décantables**	**Matières solubles**
MES	65 %	35 %	-
DBO_5	33 %	33 %	33 %
DCO	33 %	33 %	33 %
NTK	< 10 %	-	> 90 %
$N\text{-}NO_2^-$ $N\text{-}NO_3^-$	-	-	100 %
Phosphore total	< 10 %		> 90 %

Tableau 5*- Répartition de la pollution.*

Les MES sont de nature minérale et organique respectivement à hauteur de 1/3 et 2/3. Toutes ces pollutions se recoupent et en fait n'en font qu'une.

L'azote Kjeldahl se répartit entre N_{orga} dans la fourchette de 30 à 50 % et l'ion ammonium entre 50 et 70 %.

Le phosphore total est composé à 80 % d'orthophosphates et pour le reliquat d'un mélange polyphosphates et phosphore organique. Il est à noter que les rejets en phosphore sont également dus à l'activité industrielle de type agroalimentaire, abattoirs et chimique de l'engrais. Le flux polluant des eaux résiduaires et industrielles est de l'ordre de 100 $kt.an^{-1}$ en France. Les rejets agricoles qui incluent les effluents d'élevage et les reliquats d'engrais sont difficilement localisés ce qui constitue le caractère diffus de cette pollution.

Dans le domaine des eaux résiduaires urbaines conformément à l'arrêté du 22/12/1994, un objectif en terme de concentration (mesure du PT exprimé en mg de $P.L^{-1}$) ou de rendement peut être exigé en fonction de la charge organique reçue par l'usine de dépollution si le rejet se déroule en zone sensible au phosphore. En moyenne annuelle, la norme de rejet est de 2 et 1 $mg.L^{-1}$ (niveau PT1 et PT2) respectivement pour des charges de 600 à 6000 kg $DBO_5.j^{-1}$ et au-delà. Le rendement requis est de 80%. En ce qui concerne l'azote, le préfet peut exiger de mesurer le paramètre NK ou NGL ou les deux. Pour les mêmes charges que celles définies pour le phosphore, la norme de rejet est de 15 et 10 $mg.L^{-1}$ (niveau NGL1 et NGL2). Le rendement minimal exigeable est de 70 %.

Une simple décantation élimine la fraction décantable. Les matières non décantables sont composées par les particules colloïdales. Leur rétention dans la station nécessite une étape de coagulation-floculation. Un traitement primaire physico-chimique stoppe 80 % des MES et 60% des DCO et DBO_5. En conséquence, 10 % environ de l'azote sont éliminés. Par contre, les orthophosphates sont précipitables par les coagulants utilisés, en formant des composés tels que $FePO_4$ ou $AlPO_4$. La fraction soluble échappe à tout procédé physico-chimique et demande un traitement biologique adapté par boues activées, lagunage, lit bactérien ou biofiltre. Les micro-organismes transforment la pollution soluble en boue biologique, forme décantable. Une partie de la DCO et de l'azote organique est non éliminable quelque soit le procédé mis en oeuvre. Ces fractions réfractaires à tout traitement durant leur temps de séjour limité au sein de l'installation sont de 5 et 0,5 $g.hb^{-1}.j^{-1}$.

2.3- Usine de dépollution

Un certain nombre de recommandations sont à respecter pour l'étude d'un projet de station d'épuration. Les caractéristiques de son emplacement, de l'environnement et du réseau d'assainissement sont essentielles. La connaissance des effluents à traiter en terme de concentration, de biodégradabilité et de débit nous concerne plus particulièrement.

La charge polluante est le produit du débit en $m^3.h^{-1}$ par la concentration en $kg.m^{-3}$. Pour le dimensionnement de la station, le flux polluant de DBO_5 est fondamental. On peut utiliser les données bibliographiques qui donnent les débits et concentrations en fonction du nombre d'habitants raccordés. La législation recommande désormais de réaliser des campagnes de mesures comportant deux événements pluvieux significatifs. Ces campagnes permettent de connaître avec précision les débits moyens, de pointe et de temps de pluie. En effet, dans le cas des réseaux unitaires, la pollution pluviale doit être traitée par traitement secondaire biologique ou équivalent. La prise en compte des débits de temps de pluie provoque des surdimensionnements des ouvrages. Conscient de ce problème, le législateur précise que le traitement n'est exigé qu'en deçà d'un débit maximal.

Le respect du milieu récepteur passe par la réponse aux questions sur la composition des eaux traitées, de leurs effets probables, de la capacité de dilution et d'autoépuration du milieu aquatique et des limites techniques du traitement.

Une usine de dépollution est une association normalement judicieuse, de plusieurs étapes pour satisfaire les exigences des normes de rejet. Les prétraitements tels que dégrillage, tamisage, dessablage et dégraissage éliminent les matières les plus grossières susceptibles d'endommager les organes mécaniques ou de perturber l'efficacité des étapes ultérieures comme la décantation et l'aération.

Les traitements primaires permettent la rétention des particules décantables. Ceci est important pour la fraction concernée de la DCO et de la DBO_5. Cette étape est simple si elle met en oeuvre une seule décantation et physico-chimique si une coagulation-floculation se déroule en amont. Selon les caractéristiques de l'eau à traiter, une flottation peut s'y substituer. Les coagulants les plus utilisés sont les sels de fer tels que le chlorure ferrique $FeCl_3$ et le clairtan $FeClSO_4$.

Le traitement secondaire est purement biologique. Il a pour objectif d'abattre la pollution soluble en la transformant en boues biologiques facilement décantables au niveau d'un décanteur secondaire ou clarificateur. Le procédé est à culture libre (lagunage, boue activée) ou à culture fixée (lits bactériens alvéolaires, biofiltres). Le traitement tertiaire est rendu indispensable par les nouvelles exigences épuratoires vis à vis des éléments azote et phosphore. Le découpage entre secondaire et tertiaire est arbitraire. En effet, au sein d'une station d'épuration à boues activées, l'élimination des pollutions carbonée, azotée et phosphorée, peut se réaliser dans un seul et même bassin.

Les stations présentent de plus en plus des installations spécifiques pour lutter contre les nuisances olfactives. Les prétraitements ainsi que le local de traitement et de stockage des boues sont les ouvrages à l'origine des odeurs. Les composés volatils responsables des nuisances olfactives sont de nature azotée (NH_3, indole, scatole) et soufrée (H_2S, mercaptans variés). Le traitement consiste à extraire l'air vicié et à le traiter chimiquement ou plus rarement biologiquement. Le procédé physico-chimique fait appel à l'absorption gaz-liquide. Il s'agit de la désodorisation par tour de contact. L'air préalablement extrait est lavé dans une série de tour et subit dans l'ordre un lavage acide pour éliminer les composés azotés puis oxydant-basique pour les composés soufrés. Le traitement est très efficace avec un rendement de l'ordre de 95% sur les molécules soufrées et 80 % sur les composés azotés.

La désinfection des eaux résiduaires fait principalement appel à une chloration de l'effluent. La technique fait appel à deux ouvrages successifs en l'occurrence un bassin de mélange puis un bassin de contact. Une déchloration au sulfite de sodium (Na_2SO_3) est préconisée pour éviter une formation trop importante d'organochlorés et pour respecter une concentration maximale en Cl_2 de 0,06 $mg.L^{-1}$. Toute concentration supérieure à cette valeur représente un danger pour la biocénose. Pour éviter ce problème, une désinfection par UV très efficace est préférable. Son efficacité est de l'ordre de 4 Ulog d'abattement soit 99,99 %.

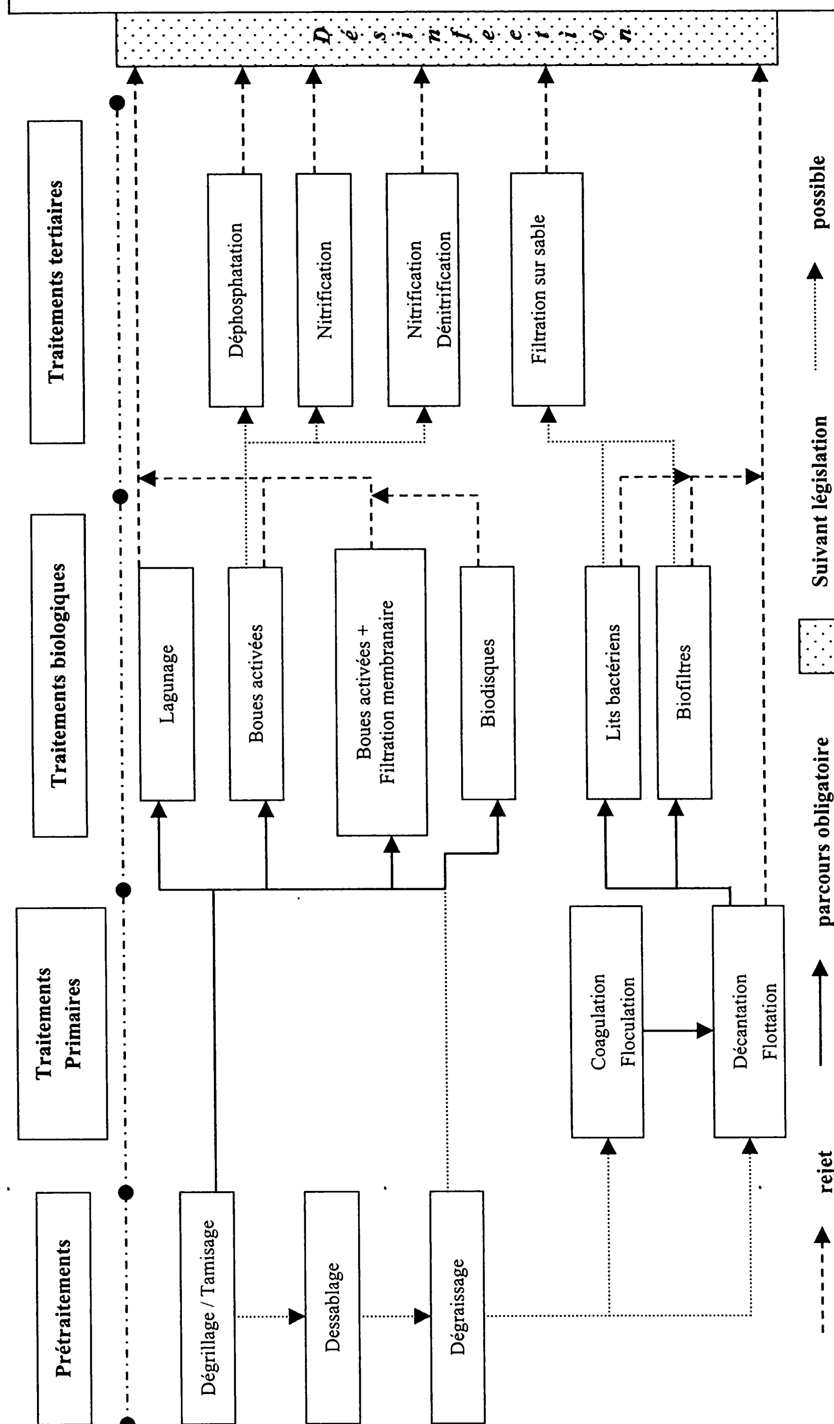


Figure 1- Principales filières de traitement des eaux usées

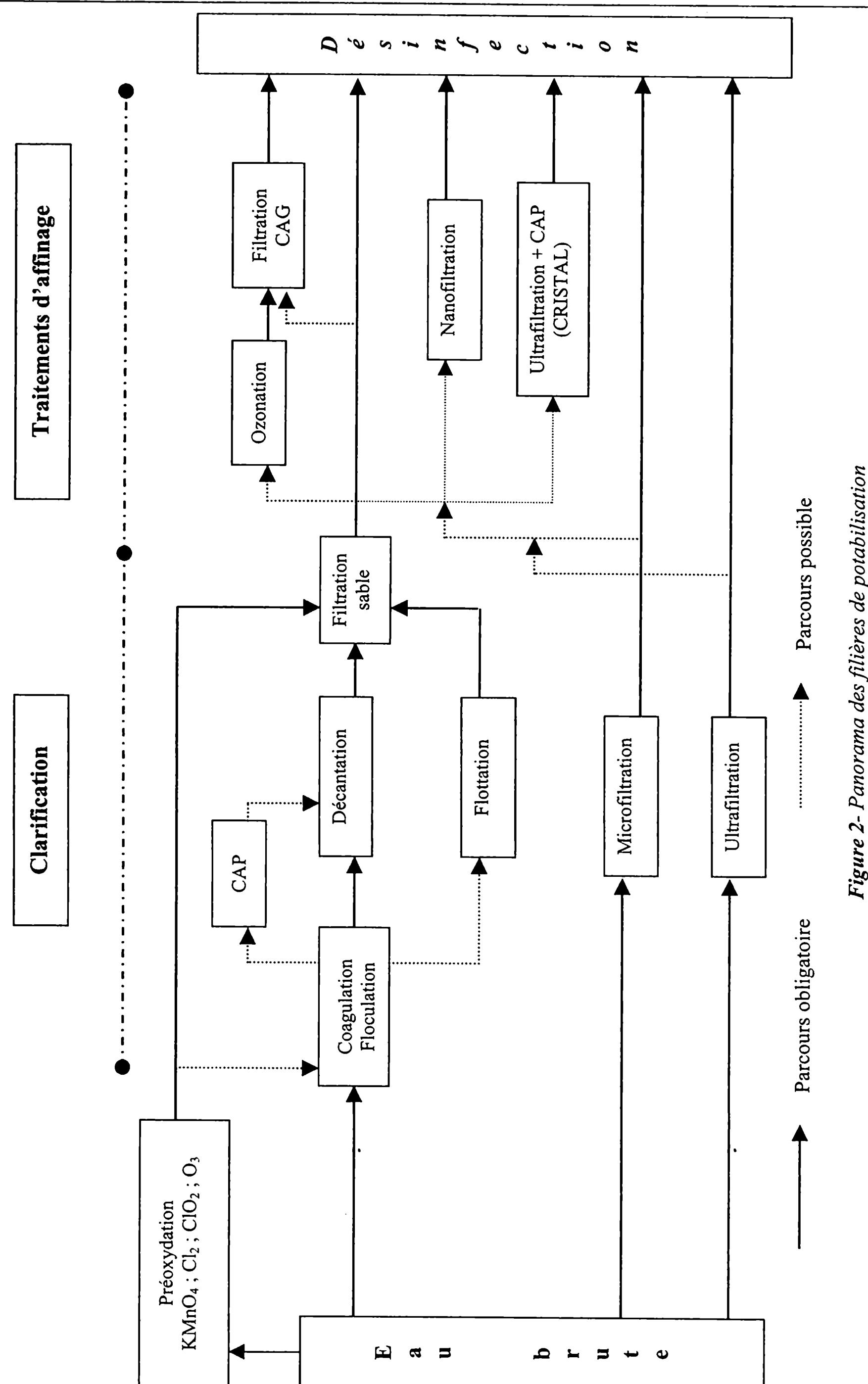


Figure 2- Panorama des filières de potabilisation

PARTIE A : PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES

Chapitre I

COAGULATION-FLOCULATION

La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1 m en chute libre peut être de plusieurs années. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration.

1 - LES PARTICULES MISES EN JEU : LES COLLOÏDES

1.1 - Généralités

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :
- état de suspension qui regroupe les plus grosses particules.
- état colloïdal.
- état dissous des sels minéraux et des molécules organiques.

Cette classification résulte de la taille des particules. Les colloïdes présentent un diamètre compris entre 1 μm et 1 nm. Ils possèdent deux autres caractéristiques très importantes. Leur rapport surface/volume leur confère des propriétés d'adsorption des ions présents dans l'eau. Ce phénomène explique en partie l'existence de charges électriques à leur surface. Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion intercolloïdales. Celles-ci permettent d'expliquer la grande stabilité de ces particules mises en solution. Leur densité, qui peut atteindre 2,5, ne modifie pas la valeur de leur vitesse de décantation.

L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles.

1.2. Les types de colloïdes

Les macromolécules organiques (protéines, sucres) constituent les particules hydrophiles. Elles présentent des groupements électronégatifs de type R-NH_2, R-OH, R-COOH. Ces radicaux créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ces liaisons sont essentiellement de nature électrostatique entre les atomes d'hydrogène de charge positive partielle des molécules d'eau et les éléments électronégatifs (N, O) portant une charge négative due au doublet d'électrons libres. L'énergie unitaire mise en jeu est de l'ordre de quelques kcal.mol^{-1}, soit 10 fois l'énergie des forces d'attraction de Van Der Waals.

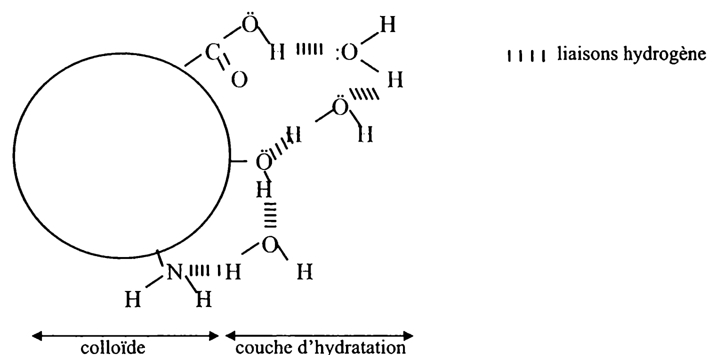


Figure 1*- Représentation du colloïde hydrophile.*

L'épaisseur de la couche d'hydratation dépend de la température. En effet, le pourcentage de molécules d'eau liée et libre en découle directement. Les molécules d'eau libres sont disponibles pour créer des liaisons. Les autres forment des amas de molécules d'eau plus ou moins importants. Voilà pourquoi il est plus facile de dissoudre un composé dans l'eau chaude.

Cette couche d'hydratation s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue un facteur de stabilisation. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux.

Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération. Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité. Peu de colloïdes sont exclusivement hydrophiles ou hydrophobes. Il s'agit en fait d'un degré d'hydratation plus ou moins important autorisé par la présence de groupements fonctionnels de type hydrophile.

1.3- Structure des colloïdes

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges électriques négatives situées à leur surface. L'ensemble constitue la charge primaire de la particule qui a pour origine l'ionisation de groupements chimiques tels que OH, COOH et NH_2 et l'adsorption d'anions présents dans l'eau. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de Stern. Cette couronne accompagne la particule lors de ces déplacements dans l'élément liquide. La couche de Stern attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité de cations. Cette nouvelle formation comporte une alternance d'anions et de cations. C'est la couche diffuse ou couche de Gouy. Il y a donc formation d'une double couche ionique, présente au niveau de tout colloïde.

Il se crée entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de Nernst qui est fonction de la température. Ce potentiel s'exprime en fonction de la quantité de charges positives et négatives présentes au niveau de la double couche. La figure 2 donne l'allure de la variation de ce potentiel à partir de la surface vers la périphérie.

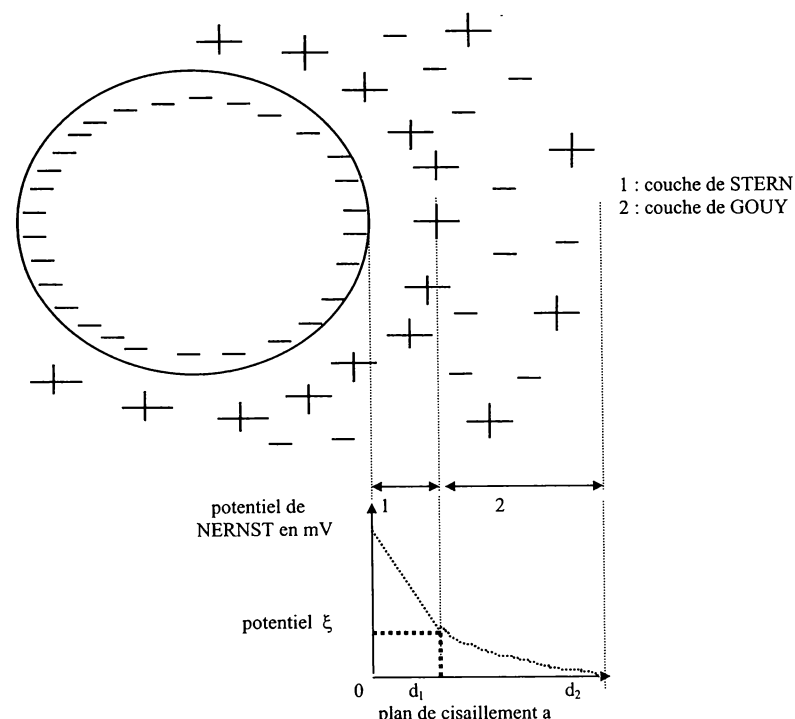


Figure 2*- Distribution ionique autour d'un colloïde.*
La couche de Stern indissociable du colloïde possède une charge inférieure à celle de la particule et est composée exclusivement de cations. La couche de Gouy présente un nombre décroissant d'anions et croissant de cations au fur et à mesure de l'éloignement de la surface du colloïde.

La couche liée est définie entre la surface de la particule et la distance d_1. Le potentiel électrostatique décroît linéairement, car les cations constitutifs sont empilés uniformément. La couche diffuse s'inscrit entre les points d_1 et d_2. Sa répartition ionique n'étant pas figée car issue d'un mélange aléatoire de cations et d'anions, le potentiel électrostatique décroît d'une manière non linéaire.

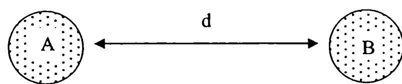
La limite entre la couche de Stern et celle de Gouy, définit le plan de cisaillement a, localisé à la distance d_1 de la surface du colloïde. Il caractérise le plan entre la partie de la solution solidaire du colloïde (couche liée) et celle se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard. La valeur du potentiel électrostatique au niveau de a, est le potentiel zêta noté ξ.

Il caractérise le signe de la charge primaire. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement inhibant toute agglomération. Elles peuvent rester très longtemps en suspension quelque soit leur densité. La valeur de ξ est de -30 à -35 mV dans les eaux naturelles.

2 - PHENOMENE DE LA COAGULATION

2.1 - Théorie

Il apparaît évident que la stratégie d'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta. En effet, la neutralisation des charges primaires permet d'annuler les forces de répulsion. On considère deux particules colloïdales A et B de diamètre D et distantes d'une valeur d. Entre ces deux particules, il existe des forces de répulsion électrostatiques et des forces d'attraction intermoléculaires.



Les charges primaires négatives de A et B engendrent des forces de répulsion pour des distances inférieures à leur propre diamètre. L'énergie potentielle de répulsion est notée Wr.

Les forces intermoléculaires d'attraction sont celles de Van Der Waals. Elles englobent trois types d'interactions:
- les interactions dipôle-dipôle dues aux moments dipolaires des particules.
- l'effet d'induction entre particule polaire et polarisable.
- l'effet de dispersion dû aux moments dipolaires instantanés des colloïdes.

Il est à noter que l'énergie potentielle de ces interactions moléculaires est unitairement très faible, de l'ordre de quelques dixièmes de $kcal.mol^{-1}$. En effet, cette énergie, notée Wa, varie selon l'inverse de la distance à la puissance 7. L'énergie potentielle totale ou énergie globale interparticulaire est notée Wt.

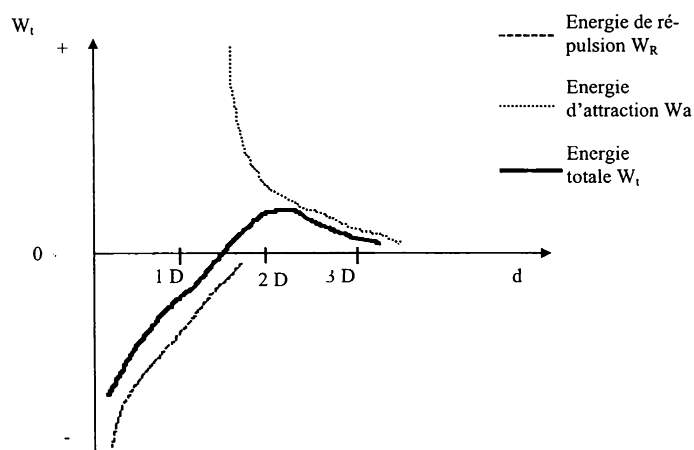


Figure 3*- Energie potentielle d'interaction.*

La courbe de l'énergie potentielle totale W_t est obtenue en additionnant point par point les deux autres courbes. W_r est due à l'impénétrabilité des particules les unes dans les autres du fait de l'existence de charges de même signe. W_a est la concrétisation des forces de Van Der Waals. L'énergie potentielle d'interaction passe par un minimum pour une certaine distance d_e d'équilibre.

On peut donc écrire Wt = Wa + Wr. Si Wt est positive, alors l'énergie de répulsion est prépondérante. Dans le cas contraire, l'énergie d'attraction permet l'adhésion des deux particules. Ce phénomène est représenté dans la figure 4.

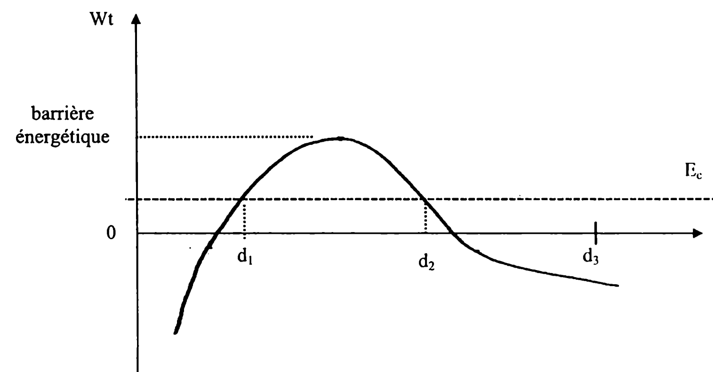


Figure 4*- Représentation des différentes énergies de deux colloïdes en fonction de leur éloignement. Toute portion de courbe en dessous de E_c présente le caractère d'attraction car la vitesse des particules leur confère suffisamment d'énergie pour vaincre la répulsion. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est élevée ce qui est une conséquence du mouvement brownien.*

L'énergie cinétique des particules est représentée par l'asymptote horizontale et est notée Ec. A une distance supérieure à 3 fois le diamètre des particules, il n'existe aucune interaction interparticulaire. Pour comprendre ce graphe, il faut imaginer que l'on essaye de rapprocher deux particules de l'infini jusqu'à leur contact. Les différentes possibilités sont listées dans le tableau suivant.

Distance interparticulaire	Interprétation
distance > d_3	aucune interaction
d_3 < distance < d_2	attraction faible
d_2< distance < d_1	répulsion
distance < d_1	attraction forte, adhésion

Tableau 2*- Interprétation des interactions particulaires.*

Pour permettre l'adhésion des particules, il faut vaincre la barrière énergétique de répulsion. Deux stratégies sont théoriquement possibles : soit augmenter l'énergie cinétique des particules pour avoir Ec supérieure à Wt, ou d'abaisser cette barrière en réduisant ou en annulant les forces de répulsion électrostatiques. Dans le premier cas, il faut augmenter l'agitation des particules et donc le mouvement brownien par élévation de température. Cette méthode est inadaptée pour les volumes d'eau à traiter. Il suffit d'imaginer les calories nécessaires à la coagulation du volume d'eau journalier consommé par Paris.

La réduction des forces de répulsion se conçoit avec l'annulation du potentiel zêta à l'origine de l'énergie de répulsion. Il faut annuler la charge primaire superficielle de chaque colloïde. Ce procédé consiste en une coagulation chimique due à l'action d'ions de charge inverse de celle des particules.

2.2- Stratégies théoriquement possibles

Les solutions théoriquement possibles pour annuler le potentiel zêta, sont nombreuses :

- ajustement du pH pour atteindre le point isoélectrique des groupements fonctionnels portés par les colloïdes.
- augmentation de la salinité pour obtenir une compression de la couche diffuse.
- neutralisation chimique de la charge primaire par des cations polyvalents ou polymères.
- piégeage dans des précipités de type $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$ (sweep coagulation).
- adsorption et pontage par des polymères chargés à longue chaîne.

Les deux premières possibilités ne sont pas applicables au niveau industriel. On n'ose imaginer les flots d'acide ou de base, les montagnes de sels nécessaires au traitement de millions de mètres cubes d'eau. Néanmoins, la limpidité de l'eau de mer est due à sa forte salinité qui permet la déstabilisation et la décantation des colloïdes.

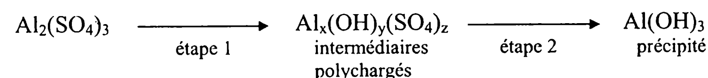
Les mécanismes d'action des coagulants s'interprètent par la neutralisation de la charge primaire suivie par le piégeage dans les précipités.

2.3- Réactifs utilisés

L'efficacité des coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés. Les ions monovalents sont moins efficaces que les bi ou trivalents. La règle de Schulzehardy précise l'efficacité des ions en fonction de leur valence. La référence étant le Na^+, le Ca^{2+} d'une part et les ions trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} d'autre part, présentent respectivement une efficacité 7 à 200 et 500 à 10000 fois plus importante.

Il est évident que les doses de coagulant à mettre en oeuvre sont fonction de leur efficacité relative. Dans le cas des ions monovalents, la quantité nécessaire est de 100 pour une dose de 1 pour les ions trivalents. En conséquence, les coagulants utilisés sont des sels cationiques trivalents.

La mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes. Le cas du sulfate d'alumine est très significatif. Les réactions peuvent être représentées de la façon suivante :



L'étape 1 est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires polychargés positifs de formule possible $[Al_2(H_2O)_k(OH)_m]^{(3n-m)+}$ se forment. Ces composés assez fugaces présentent un atome d'aluminium dont le nombre d'oxydation est très grand. Les formes Al IV, V et VII sont rencontrées. Conformément à la règle de Schulze-Hardy, ces intermédiaires polychargés positifs sont très efficaces pour neutraliser la charge primaire négative des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante qui déstabilise les particules chargées négativement.

L'étape 1 dépend de la température et nécessite un pH compatible avec l'existence de ces intermédiaires polychargés. Le temps de formation de ces composés est de l'ordre de 0,1 s.

L'étape 2 permet la formation du précipité $Al(OH)_3$. Cette réaction dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisés : c'est la forme floculante. Tout coagulant présente successivement les deux formes actives coagulante et floculante. Le maintien de cette dernière dépend du pH du milieu. Cette notion de pH permet de définir les zones optimales de coagulation-floculation.

La gamme optimale de pH pour l'utilisation du sulfate d'alumine est conditionnée par l'obtention et la persistance de la forme précipitée $Al(OH)_3$. Il s'agit ici de la fourchette 5,8 à 7,2. Entre ces deux valeurs, le précipité est prédominant. De plus, la forme dissoute Al^{3+} est inexistante. Toute fuite de cet ion au niveau d'une filière de traitement est problématique. En effet, le décret 2001-1220 exige une concentration limite de 0,2 $mg.L^{-1}$ au titre des paramètres indicateurs témoins de fonctionnement des installations et de la distribution. L'ajout d'un adjuvant de floculation pour obtenir un floc cohérent est recommandé dans le cas de fuite chronique après vérification du pH.

Le chlorure ferrique possède une fourchette plus large comprise entre 5,5 et 8,3. Toute fuite de Fe^{3+} peut entraîner une coloration rouge de l'eau et une corrosion sur le réseau de distribution du fait de l'existence des ferrobactéries et des phénomènes d'oxydoréduction.

L'utilisation de formes polymérisées du type WAC permet de s'affranchir de la première étape. Leur formule chimique est identique aux intermédiaires polychargés. Leur prix est évidemment beaucoup plus élevé. En contrepartie, les difficultés de coagulation en hiver sont résolues.

Une autre particularité de l'addition de coagulant dans l'eau est à examiner. Tout coagulant mis en solution consomme de l'alcalinité. Cette perte d'alcalinité est fonction de la nature et de la concentration du composé mis en jeu. L'équation d'hydrolyse du sulfate d'alumine permet d'expliquer ce phénomène :



$$Al_2(SO_4)_3,18\,H_2O + 3\,Ca(HCO_3)_2 = 18\,H_2O + 3\,CaSO_4 + 2\,Al(OH)_3 + 6\,CO_2$$

La consommation d'alcalinité (mesurée par le paramètre A_T) par le coagulant et la production de CO_2 sont les éléments importants de cette réaction. Cette perte d'alcalinité se traduit par une chute de pH, donc par une acidification de l'eau, sauf si en même temps, on a un dégazage du CO_2. Le précipité d'hydroxy-alumine se forme aux dépens de la dureté temporaire ($Ca(HCO_3)_2$) qui se transforme en dureté permanente sous forme de sulfate de calcium. Ce composé peut précipiter et donner le gypse.

La perte d'alcalinité est de 0,045°F de TAC par mg de sulfate d'alumine et par litre soit 0,549 mg d'HCO_3^-. Pour le chlorure ferrique, elle se monte à environ 0,092°F. Dans le cas d'eau faiblement tamponnée ($A_T < 1$ $mmol.L^{-1}$ soit 5°F), l'utilisation de WAC est recommandée.

L'acidification de l'eau qui en découle peut perturber la réaction d'hydrolyse du coagulant. La correction de pH par addition de soude, de chaux ou de calcaire dans le cas d'eaux acides et d'acide sulfurique ou de CO_2 pour les eaux incrustantes est quelquefois nécessaire. L'acidité est à vérifier avant et après la coagulation. Il s'agit du problème de l'équilibre calco-carbonique.

Nom commercial	Perte d'alcalinité en g de CaO	Perte de TAC en °F	Production de CO_2 en g
Sulfate d'alumine	25	4,5	40
WAC	5,4	1	8,6
Aqualenc	5	9	8
Chlorure ferrique	21,1	3,8	33,3
Clairtan	20,1	3,6	31,6

Tableau 3- *Pertes d'alcalinité et production de CO_2 de quelques coagulants.*
Les valeurs sont données pour 100 g de produit commercial et dépendent de la qualité de l'eau brute. La perte d'alcalinité mesurée en °F est le paramètre le plus important pour les producteurs d'eau. Les corrections de pH s'effectuent, en fait, en corrigeant la perte d'alcalinité.

3 - PHENOMENE DE LA FLOCULATION

3.1 - Théorie

Après avoir été déstabilisées par le coagulant, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact. C'est la floculation. Le floc ainsi formé, peut décanter, flotter ou filtrer (coagulation sur filtre), suivant le procédé de rétention le plus adapté choisi.
L'expression de Smoluchowski permet de comprendre ce phénomène. La formulation est la suivante :

$$\ln \frac{N}{No} = -\frac{4}{\Pi}\alpha\Omega Gt$$

- N et No sont les nombres de particules colloïdales libres à l'instant t et t_0.
- α représente le facteur de fréquence de collision efficace.
- Ω est le volume de particules par volume de suspension.
- G est le gradient de vitesse.
- t est le temps de contact.

Si le paramètre α est égal à 1, un choc interparticulaire donne une agglomération donc une floculation. L'élément Ω est constant, sauf intervention extérieure, car il n'y a ni création ni disparition de matière. Le gradient de vitesse G n'est qu'une valeur moyenne des vitesses spécifiques des particules dans la solution. La floculation est de qualité si le rapport $\ln \frac{N}{N_0}$ est petit. Dans ce cas, N est inférieur à No. Il y a donc moins de particules libres au temps t qu'au temps t_0. Toute augmentation des paramètres énoncés entraîne une diminution ce rapport.

La stratégie pour obtenir une bonne floculation se résume en une augmentation des facteurs temps de contact t, du volume de particules Ω et du gradient de vitesse G. L'importance relative de chacun de ces paramètres est, en première intention, la même. On comprend alors l'importance de l'agitation qui augmente le facteur G lors de la floculation. Toute injection de particules supplémentaires de type microsable ou toute traversée de lit de boue par les colloïdes déstabilisés, augmente considérablement Ω. Le rapport $\ln \frac{N}{N_0}$ diminue en raison du signe moins. Le nombre de particules libres N à l'instant t est donc inférieur à No. La floculation est alors de qualité.

Toutes les techniques de floculation appliquent l'un et/ou l'autre de ces principes. On distingue la floculation péricinétique due à l'agitation désordonnée des particules et la floculation orthocinétique provoquée par les mouvements de l'eau. Cette floculation est fonction du gradient de vitesse conféré au milieu par agitation. Elle est responsable en grande partie du phénomène de floculation.

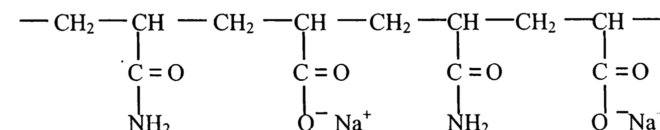
3.2- Nature des floculants

Les floculants sont des composés agissant par pontage. Il s'agit de polymères à haut poids moléculaire présentant des groupes réactionnels de charge inverse de celle de la suspension à traiter. On distingue des floculants naturels et synthétiques.

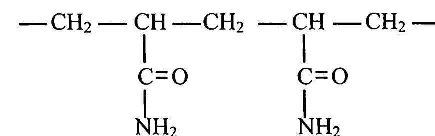
Les polymères synthétiques se répertorient en polyanions, polycations, non ioniques et amphotères. Ce sont des polymères de type polyacrylamide ou polyacrylate. Toutes ces molécules se définissent par leur poids moléculaire (PM). Un PM élevé est caractéristique de polymères à longue chaîne. Les polymères chargés, ou polyélectrolytes, se définissent également par leur densité de charge (DC). De nombreuses charges électriques neutralisantes procurent une forte DC.
On distingue comme floculants naturels, ceux de nature organique comme l'alginate ou aqualgine extraits des algues et l'amidon G 60 issu de la pomme de terre ou du tapioca et ceux de nature minérale telles que la silice activée, l'alumine et la bentonite. *Laminaria digitata* est l'algue la plus utilisée pour la production d'alginate.

Les floculants synthétiques sont très nombreux. On peut obtenir des fabricants la formule que l'on désire. Ils se regroupent en trois grandes catégories.

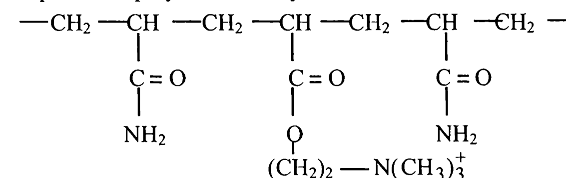
- polymères anioniques obtenus par polymérisation d'un acrylamide ou d'un acide acrylique:



- polymères neutres qui regroupent essentiellement des polyacrylamides :



- polymères cationiques ou copolymères d'acrylamide avec monomères cationiques :



Leur poids moléculaire est compris entre 10^5 à 20.10^6 daltons. Leurs chaînes polymérisées de longueur maximale 40 µm, peuvent être linéaires, spiralées en zigzag ou branchées. Ces polymères peuvent être préparés sur mesure: toutes les valeurs de PM et de DC sont possibles. Les produits agréés pour l'utilisation en eau potable doivent contenir moins de 500 ppm d'acrylamide libre.

3.3- Processus de la floculation

Les polyanioniques agissent par pontage en association avec les cations bivalents du milieu tels que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}. Dans ce cas, le titre hydrotimétrique de l'eau est essentiel. On ne l'ajoute qu'en fin de floculation lorsque les microflocs sont formés.

Les polycationiques agissent directement par leurs charges positives. Elles neutralisent les charges primaires des colloïdes qui ont échappé au coagulant. Il faut les ajouter juste après la phase d'agitation rapide (coagulation).

On considère que l'adsorption de la chaîne de polymère sur la surface du colloïde est solide quand au moins 50 % de cette surface est occupée par 70% de la longueur des molécules de floculant. Les 30% restants forment des boucles et des queues qui réalisent le pontage intercolloïdes. Pour respecter cette condition, la chaîne de polymère doit présenter un PM élevé et une DC faible. Dans le cas contraire, les molécules de floculant sont trop courtes et trop riches en charges. En conséquence, 100% du polymère s'adsorbe à plat sans boucles ni queues. Le pontage intercolloïdes est impossible.
L'action des alginates a été particulièrement étudiée. Ils établissent des ponts avec les colloïdes déstabilisés grâce à leurs acides α-L-guluroniques et β-D-mannuroniques. L'effet de pontage est renforcé par les ions Ca^{2+} qui permettent la formation d'un réseau maillé.

On appelle traitement primaire physico-chimique la mise en oeuvre de coagulant dans le traitement des eaux usées. La demande chimique en oxygène (DCO) d'une eau résiduaire se répartit dans les proportions de 1/3 de MES décantables, de 1/3 de colloïdes et 1/3 de composés solubles. L'addition d'un coagulant provoque un transfert de la population granulométrique. Les colloïdes de taille comprise entre 1 nm et 1 µm floculent pour donner des particules dont le diamètre entre dans la fourchette 1µm -1mm. Leur vitesse limite de sédimentation frôle alors 30 $m.h^{-1}$. Leur décantation ne pose plus de problèmes.

L'évolution de la répartition relative des populations granulométriques permet d'évaluer avec précision l'efficacité du traitement. L'eau brute présente une valeur en DCO de 350 $g.m^{-3}$ avec la répartition précédente. Une décantation primaire élimine une grande partie des MES. Les composés solubles et colloïdaux voient leur proportion augmenter. Seul un traitement physico-chimique alliant coagulation-décantation, élimine la fraction colloïdale. La DCO de l'eau décantée est réduite de 70 % pour atteindre 100 $g.m^{-3}$.

4-TECHNOLOGIE DE LA COAGULATION - FLOCULATION

4.1- Stratégie

Il faut associer dans un temps assez court, deux phases distinctes et incompatibles. En effet, les conditions de mise en oeuvre de la coagulation sont différentes de celles de la floculation. On distingue les deux phases suivantes :
- 1ère phase : mélange rapide et vigoureux.

- 2ème phase : mélange lent.

Dans un premier temps , un mélange rapide est nécessaire pour disperser les additifs dans la totalité du volume d'eau à traiter. L'injection se fait dans une zone de turbulence créée par des chicanes ou par mélange mécanique avec des pâles ou hélices. La deuxième phase favorise les contacts entre les particules de floc sans les léser. Le mélange doit être néanmoins assez énergétique pour engendrer des différentes de vitesse dans le bassin nécessaire à la rencontre des particules.

Le Cyclofloc, procédé hongrois, met en oeuvre une floculation lestée avec du microsable. Cette technique permet d'augmenter le facteur Ω de l'équation de Smoluchowski. Le microsable de 20 à 140 µm de diamètre joue le rôle d'amorce de floculation et leste les MES et colloïdes. La décantation est améliorée car la densité du sable est de l'ordre de 1,65. Les décanteurs Actiflo d'OTV et Fluorapid de DEGREMONT reprennent cette technique.

4.2- Choix du coagulant

Les critères de choix d'un coagulant sont nombreux. Son efficacité à réduire la couleur, la turbidité et les matières organiques d'une eau est essentielle. On ne peut, néanmoins, négliger son prix et les effets secondaires comme les fuites en Fe^{3+} et Al^{3+}. Il faut savoir que le chlorure ferrique contient du manganèse sous forme de Mn^{2+} à raison de 0,057 g pour 100 g de coagulant. Le traitement d'eau chargée en matières organiques exige du chlorure ferrique. Les coagulants à base de sels d'aluminium permettent d'obtenir une eau traitée très faible en turbidité. La vérification de la dose de coagulant à mettre en oeuvre passe par le JAR-TEST. En analyse continue, la quantité de matières organiques déterminée à 254 nm permet d'obtenir le taux optimum de traitement du coagulant.

Nom commercial	Masse molaire	Densité	Forme	Formule	Apport en M_2O_3	Remarques
SELS ALUMINIUM						
Sulfate d'alumine	666	-	solide	$Al_2(SO_4)_3,18\ H_2O$	17 à 18	Poudre irritante
Sulfate d'alumine	645	1,45	liquide		8,2	Liquide corrosif
Polychlorosulfate basique d'aluminium	-	1,2	liquide	$Al_n(OH)_m(SO_4^{2-})_k Cl_{3n-m-2k}$	10	Réactif acide dénommé WAC
SELS DE FER						
Chlorure ferrique	162,5	1,45	liquide	$FeCl_3$	41% Fe	Réactif acide
Sulfate ferreux	278	-	poudre	$FeSO_4,7\ H_2O$	20% Fe	
Chlorosulfate ferrique	187	1,5	liquide	$FeClSO_4$	14% Fe	Réactif acide

Tableau 3- *Caractéristiques de quelques coagulants.*

Les sels d'aluminium sont très largement utilisés dans le domaine de l'eau potable. Les sels de fer sont plutôt destinés aux eaux résiduaires et en particulier pour l'élimination physico-chimique du phosphore. Le chlorure ferrique a sa place dans les filières de traitement des boues hydroxydes ou organiques.

EXERCICES

1.1 Une méthode classique de déterminer le taux optimal de traitement d'un coagulant ou d'un floculant est le JAR TEST. Elle consiste à disposer dans des béchers d'un litre remplis d'eau à traiter, une dose croissante de coagulant. Les analyses classiques telles que pH, TAC, taux de coagulant, matières organiques et turbidité, permettent de choisir avec précision le taux de traitement.

Béchers	1	2	3	4	5	6
volume SA	0					
Taux traitement	0	5	7,5	10	12	15
pH	7,5	7,2	7	6,8	6,7	6,2
Taux MO	8	2	1	0,5	0,5	0,5
Turbidité	25	1,2	1	0,8	0,8	0,8

Données : - solution mère de SA préparée à 0,05 M, de masse molaire 666 g et 98 % de pureté.

- Calculer les différents volumes de sulfate d'alumine à verser dans chaque bécher.
- Déterminer la dose optimale.

Concentration solution SA = 0,05 x 666 x 0,98 = 32,63 g.L^{-1}

Cette solution apporte 1 g de SA pour $\frac{1000}{32,63} = 30,65$ mL soit 30,65 µL pour 1 mg.

Exemple de calcul pour le bécher n°2 ⇒ taux de traitement est de 5 mg.L^{-1}
⇒ volume à verser est de 5 x 30,65 = 153,23 µL.

Le même type de calcul donne le tableau de résultats suivant:

Bécher	1	2	3	4	5	6
Volume en mL	0	0,153	0,23	0,306	0,368	0,46
Dose en mg.L^{-1}	0	5	7,5	10	12	15

Le taux optimal est de 10 mg.L^{-1}, car les caractéristiques de l'eau sont identiques au taux de traitement immédiatement supérieur. De plus, le pH de 7 garantit l'absence d'ions Al^{3+} dont la concentration dans l'eau distribuée est limitée à 0,2 mgL^{-1}.

1.2 Calculer les différents volumes de $FeCl_3$ à ajouter dans chaque bécher en reprenant les mêmes taux de traitement donnés dans l'exercice 1.1.

Données : Caractéristiques du $FeCl_3$: MM = 162,5 g.moles^{-1} , pureté = 41 %
densité = 1,45

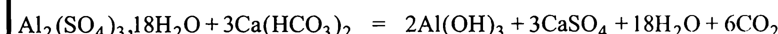
Bécher	1	2	3	4	5	6
Volume	0					
Taux en mg.L^{-1}	0	10	20	30	40	50

Concentration de $FeCl_3$ $= \frac{\text{densité x pureté}}{\text{MM}} = \frac{1450\text{x}0,41}{162,5} = 3,66$ moles de Fe^{3+} soit 205 g.L^{-1}de fer

Cas du bécher n°2 ⇒ taux de traitement est de 10 mg.L^{-1}.
⇒ volume à verser $\frac{1}{205}\text{x}10 = 0,049$mL.

Cette manipulation ouvre la porte à de multiples erreurs car le pipetage de faible volume est toujours difficile. A défaut d'utiliser des pipettes automatiques, une dilution de la solution mère au 1/100 est conseillée.
Les volumes sont respectivement, en arrondissant la concentration de la solution mère de chlorure ferrique à 2 mg.mL^{-1}, 5, 10, 15, 20 et 25 mL.

1.3 La réaction chimique d'hydrolyse du sulfate d'alumine est la suivante :



$$Al_2(SO_4)_3,18H_2O + 3Ca(HCO_3)_2 = 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 18H_2O + 6CO_2$$

Le taux de traitement choisi est de 35 mg.L^{-1}.

- Calculer la perte d'alcalinité en mg.L^{-1} d'HCO_3^- et en °F.
- Calculer la production de CO_2 en mg dans les conditions normales.

Perte d'alcalinité

1ère solution
On a l'équation chimique de réaction : $Ca(HCO_3)_2 = CaO + H_2O + 2\,CO_2$
Donc 3 $Ca(HCO_3)_2$ équivalent à 3 CaO.

666 g de SA consomment 3 x 56 = 168 g de CaO soit 30 °F.

Donc 1 g de SA consomme $\frac{30}{666} = 0,045°\text{F}$, or le taux de traitement est de 35 g.m^{-3}, donc la perte d'alcalinité est de 0,045 x 35 = 1,57 °F.

2ème solution
On a 3 nSA = n $Ca(HCO_3)_2$
avec $Ca(HCO_3)_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$ donc $n\,HCO_3^- = 2n\,Ca(HCO_3)_2$
donc $3n\text{SA} = \frac{1}{2}n\,HCO_3^-$
donc $m\,HCO_3^- = 6\frac{m\text{SA}}{M\text{SA}}MHCO_3^- = 6\frac{35.10^{-3}}{666}61 = 19,2\,\text{mg} = 1,57\,°\text{F}$

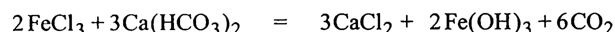
3ème solution
Utilisation des rapports massiques ⇒ $\frac{\text{masse totale } HCO_3^-}{\text{masse SA}} = \frac{3.61.2}{666} = 0,549$

En conséquence, 1 mg de SA consomme 0,549 mg d'HCO_3^- soit 0,045 °F donc perte d'alcalinité est de 0,045 x 35 = 1,57 °F.
Les trois méthodes sont équivalentes. A vous de choisir la plus rapide !

Production de CO_2

On a $n\,CO_2 = 6n\,SA$ donc $n\,CO_2 = 6\dfrac{mSA}{MSA} = 0{,}315\,mM = 7{,}056\,mL$

1.4 Mêmes questions que l'exercice 1.3, mais avec le chlorure ferrique comme coagulant dont la réaction d'hydrolyse s'écrit:



$$2\,FeCl_3 + 3\,Ca(HCO_3)_2 \;=\; 3\,CaCl_2 + 2\,Fe(OH)_3 + 6\,CO_2$$

Perte d'alcalinité

1ère solution

On a $3n\,FeCl_3 = 2n\,Ca(HCO_3)_2 = n\,HCO_3^-$

donc $m\,HCO_3^- = 3\dfrac{mFeCl_3}{MFeCl_3}M\,HCO_3^- = 3\dfrac{35.10^{-3}}{162{,}5}61 = 39{,}4\,mg = 3{,}23\,°F$

2ème solution

Le rapport massique $\dfrac{3Ca(HCO_3)_2}{2\,FeCl_3} = \dfrac{486}{325} = 1{,}49$ or 1 °F de $Ca(HCO_3)_2$ = 16,2 $g.m^{-3}$

donc 1 g de $FeCl_3$ consomme $\dfrac{1{,}49}{16{,}2} = 0{,}092\,°F$ soit perte de TAC = 35 x 0,092 = 3,23°F

3ème solution

On a l'équation chimique de réaction : $Ca(HCO_3)_2 = CaO + H_2O + 2\,CO_2$

Donc 3 $Ca(HCO_3)_2$ équivalent à 3 CaO.

2.162,5 = 325 g de $FeCl_3$ consomment 3 x 56 = 168 g de CaO soit 30 °F.

Donc 1 g de $FeCl_3$ consomme $\dfrac{30}{325} = 0{,}092°F$, or le taux de traitement est de 35 $g.m^{-3}$, donc la perte d'alcalinité est de 0,092 x 35 = 3,22°F.

Production de CO_2

On a $n\,CO_2 = 6n\,FeCl_3$ donc $m\,CO_2 = 6\dfrac{m\,FeCl_3}{M\,FeCl_3}M\,CO_2 = 6\dfrac{35.10^{-3}}{162{,}5}44 = 56{,}8\,mg.L^{-1}$

1.5 Une station d'épuration reçoit un effluent de débit 528 $m^3.h^{-1}$ et d'une concentration en PO_4^{3-} égale à 10,32 $mg.L^{-1}$. On procède à une déphosphatation physico-chimique avec du clairtan liquide de densité 1,54 et de 43,5 % en pureté. Le rapport molaire $\dfrac{Fe}{P}$ nécessaire pour éliminer le phosphore est fixé à 1,5.

- Calculer le débit de la pompe doseuse de clairtan en $L.h^{-1}$.

Le flux de P peut s'écrire sous forme de rapport $\dfrac{[PO_4^{3-}]}{M\,PO_4^{3-}}Q = \dfrac{10{,}32}{95}528 = 57{,}35\ moles.h^{-1}$

Or, le flux de fer est égal à 1,5 x Flux de P = 86,02 moles.h^{-1}

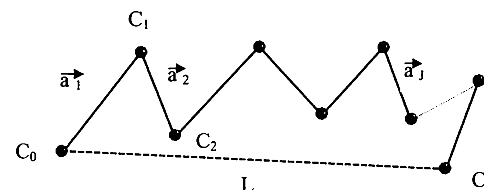
Le clairtan présente une concentration en Fe^{3+} égale à $\dfrac{\text{densité x pureté}}{M} = \dfrac{1540x0{,}435}{187{,}5} = 3{,}57\ M$

Donc débit de pompe doseuse est égal à $Q\,pompe = \dfrac{\text{flux de } Fe^{3+}}{[Fe^{3+}\text{ clair tan}]} = \dfrac{86{,}02}{3{,}57} = 24{,}1\ L.h^{-1}$

1.6 On met en solution un floculant de type polymère neutre. Cette chaîne à rotation libre (θ varie de 0 à 360°) possède N segments de longueur unitaire a.

- Calculer la valeur moyenne de la longueur de cette chaîne en fonction de N.

On a donc :



On a la somme vectorielle $\vec{L} = \vec{C_0C_n} = \vec{C_0C_1} + \vec{C_1C_2} + ...+ \vec{C_{n-1}C_n} = \vec{a_1} + \vec{a_2} + ...+ \vec{a_n} = \sum_{i=1}^{N}\vec{a_i}$

avec $\vec{L}\,.\,\vec{L} = L \times L \cos\theta$ avec $\cos\theta = 1$

car $-1 < \cos\theta < +1$ donc la valeur moyenne de θ est égale à 0 donc $\cos\theta = 1$

On peut donc écrire que le produit $\vec{L}\,.\,\vec{L} = L_2 = (\vec{a_1} + \vec{a_2} + ...+ \vec{a_n})(\vec{a_1} + \vec{a_2} + ...+ \vec{a_n}) = \sum_i \vec{a_i} \sum_j \vec{a_j}$

La valeur moyenne $\overline{L_2} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\overline{\vec{a_i}\,\vec{a_j}}$ avec $\vec{i} = \vec{j}$ donc $\vec{ai}\,\vec{aj} = \vec{aj}\,\vec{ai} = a^2$

donc $\overline{L^2} = \sum_{i=1}^{N}a^2 = a^2\sum_{i=1}^{N}1 = Na^2$

Il est à noter que dans le cas de polyélectrolyte (polymère anionique ou cationique), les charges de même signe se repoussent et permettent la linéarisation de la chaîne. L'effet de volume exclu (à un endroit, il ne peut n'y avoir qu'un seul atome) est négligeable. Les contre-ions présents dans l'eau autorisent des repliements de la chaîne de polymère grâce à la création de forces électrostatiques de Coulomb ($F = \dfrac{k}{R^2}$) bien plus puissantes que celles de Van Der Waals ($F = \dfrac{k}{R^6}$).

1.7 Une usine de dépollution qui traite 1799 $m^3.j^{-1}$ est implantée à 650 m d'altitude dans une station de ski. La 1ère étape de traitement de la file eau comprend un décanteur Densadeg avec injection de $FeCl_3$ et de polymère anionique.

- Calculer le débit de la pompe de $FeCl_3$ et du polymère.
- Calculer l'autonomie moyenne de la cuve de stockage de $FeCl_3$ pour les haute et basse saisons.
- Donner les rendements d'épuration pour les paramètres précisés. Conclure.

Données :

	DBO_5	NK	PT
Entrée Densadeg	430	104	12,7
Sortie Densadeg	150	92,8	1,1

Les concentrations sont en $mg.L^{-1}$

- $FeCl_3$ - densité 1,45 - pureté = 41% - taux de traitement = 120 $mg.L^{-1}$
  - volume cuve stockage = 20 m^3
  - débit moyen haute et basse saison = 17 et 8 $L.h^{-1}$
- Polymère - concentration solution injectée = 8 $g.L^{-1}$
  - taux de traitement = 0,5 $mg.L^{-1}$
  - volume cuve préparation = 1 m^3

(Extraits sujet BTS Métiers de l'eau 2006)

Débit des pompes de $FeCl_3$

Pour le chlorure ferrique, on a $Q_{FeCl3} = \frac{Q_{EB}.\text{taux traitement}}{[FeCl_3]} = \frac{1799.120}{24.1450.0,41} = 15,1\ L.h^{-1}$

Pour le polymère, on a $Qpoly = \frac{Q_{EB}.\text{taux traitement}}{[\text{polymère}]} = \frac{1799.0,5}{24.8} = 4,68\ L.h^{-1}$

Autonomie cuve $FeCl_3$

$$\text{Autonomie} = \frac{\text{Volume cuve}}{\text{Débit moyen journalier}} \Rightarrow \text{Haute saison} = \frac{20}{17.10^{-3}.24} = 49\ \text{jours}$$

$$\Rightarrow \text{Basse saison} = \frac{20}{8.10^{-3}.24} = 104\ \text{jours}$$

Rendement d'épuration

Par définition, on peut écrire $\eta = \frac{[X]_{EB} - [X]_{ET}}{[X]_{ET}}$ pour un paramètre donné X et pour $Q_{EB} = Q_{ET}$

Donc, on a $\eta DBO = \frac{430-150}{430} = 65\ \%$ de même $\eta NK = 10,7\ \%$ et $\eta PT = 91,3\ \%$

Une décantation physicochimique permet d'obtenir de bons rendements en DBO_5. En effet, ce paramètre se répartit en matières décantables, colloïdales et solubles dans les proportions 1/3, 1/3, 1/3. Une coagulation – décantation permet d'éliminer les fractions décantable et colloïdale soit environ 60 % de la DBO_5 totale. Seule persiste la fraction soluble. Les pollutions azotée et phosphorée sont toutes deux solubles. Or, le rendement est très bon pour le phosphore et très faible pour NK. Ce phénomène s'explique par le fait que l'élément phosphore est précipitable par un coagulant à la différence de l'azote.

1.8 Une usine de potabilisation traite un débit d'eau de 569 $m^3.j^{-1}$ avec du polychlorure d'aluminium à un taux de traitement de 51 $g.m^{-3}$. La concentration de la solution de coagulant injectée est de 173 $g.L^{-1}$. La pompe doseuse du coagulant présente un débit minimal de 14 $L.h^{-1}$.

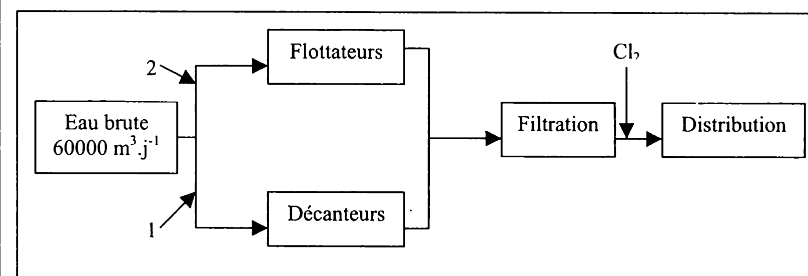
- Déterminer le réglage du temps de marche de la pompe doseuse.

(Extraits sujet BTS Métiers de l'eau 2006)

Le débit de la pompe doseuse s'écrit : $Q_{AlCl3} = \frac{Q_{EB}.\text{taux traitement}}{[AlCl_3]} = \frac{569.51}{24.173} = 7\ L.h^{-1}$

Or, le débit minimal est 14 $L.h^{-1}$. En conséquence, la pompe fonctionnera 30 minutes par heure.

1.9 Soit le plan d'une usine de potabilisation suivant :



- point 1 : - 40 % du débit d'eau brute
  - injection de 3 $mg.L^{-1}$ de $FeCl_3$ et 0,03 $mg.L^{-1}$ de floculant
- point 2 : - 60 % du débit d'eau brute
  - injection de 5 $mg.L^{-1}$ de $FeCl_3$ et 0,05 $mg.L^{-1}$ de floculant

- Calculer les besoins journaliers de l'usine en $FeCl_3$ et en floculant.

(Extraits sujet BTS Métiers de l'eau 2002)

Par définition, on a Besoins = fraction Qeau entrant .Taux traitement .

Ligne flottateur	Ligne décanteur
Besoins $FeCl_3$ = $0,6.60000.5.10^{-3}$ = 180 $kg.j^{-1}$	Besoins $FeCl_3$ = $0,4.60000.3.10^{-3}$ = 72 $kg.j^{-1}$
Besoins floc = $0,6.60000.0,05.10^{-3}$ = 1,8 $kg.j^{-1}$	Besoins floc = $0,4.60000..0,03.10^{-3}$ = 0,72 $kg.j^{-1}$

1.10 On étudie la solubilité théorique de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ selon le pH de la solution afin d'éviter toute fuite d'ions Al^{3+} lors de l'étape de coagulation menée avec un coagulant à base de sels d'aluminium de type $AlCl_3$. Les espèces chimiques mises en jeu sont Al^{3+}, $Al(OH)_3$ et $Al(OH)_4^-$. L'expérience consiste à élever progressivement le pH (en versant de la soude) d'une solution d'ions aluminium Al III de concentration initiale notée c_0 égale à 10^{-2} $mol.L^{-1}$.

- Ecrire les équations des réactions acido-basiques faisant intervenir $Al(OH)_3$.
- Ecrire les équations des réactions successives qui se produisent lors de l'élévation de pH.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de chacune de ces réactions.
- Calculer les valeurs de pH dans les différents cas suivants :
  - pH_1 à partir duquel $Al(OH)_3$ précipite • pH_2 où $[Al^{3+}] = [Al(OH)_4^-]$
  - pH_3 à partir duquel $Al(OH)_3$ est complètement redissous en $Al(OH)_4^-$
- Donner en fonction du pH et de c_0 l'expression de la concentration des espèces dissoutes $Al(OH)_3$ et $Al(OH)_4^-$.
- Tracer les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques en fonction du pH.

Données : - pKs = 32,3 d'$Al(OH)_3$ - constante formation $Al(OH)_4^- = 5.10^{35}$
(Extraits modifiés agrégation sciences physiques 2004)

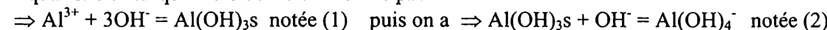
Equations acido-basiques



$\Rightarrow Al(OH)_3s + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$ et $\Rightarrow Al(OH)_3s + OH^- = Al(OH)_4^-$

Il est à noter que $Al(OH)_3s$ est un hydroxyde amphotère qui présente la particularité de se dissoudre en milieu acide ou en milieu basique.

Equations chimiques lors de l'élévation de pH



$\Rightarrow Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3s$ notée (1) puis on a $\Rightarrow Al(OH)_3s + OH^- = Al(OH)_4^-$ notée (2)

Détermination constantes d'équilibre

(1) $\Rightarrow K_1 = \dfrac{1}{[Al^{3+}][OH^-]^3}$ et $K_S = [Al^{3+}][OH^-]^3$ donc $K_1 = \dfrac{1}{K_S} = \dfrac{1}{10^{-32,3}} = 2.10^{32}$

(2) $\Rightarrow K_2 = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]}$ et $\beta = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4}$ avec $K_S = [Al^{3+}][OH^-]^3$ donc $\beta = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{K_S[OH^-]}$

on peut écrire $\beta = \dfrac{K_2}{K_S}$ par conséquence, (2) $\Rightarrow K_2 = \beta.K_S = 5.10^{35}.10^{-32,3} = 5.10^{2,7} = 2506$

Calculs valeurs pH

• Valeur $pH_1 \Rightarrow$ Le produit de solubilité est vérifié donc $K_S = [Al^{3+}][OH^-]^3$ noté (3)

On a aussi produit ionique $K_e = [HO^-][H_3O^+]$ donc $[OH^-] = \dfrac{K_e}{[H_3O^+]}$

(3) $\Rightarrow K_S = [Al^{3+}](\dfrac{K_e}{[H_3O^+]})^3$ donc $[H_3O^+]^3 = [Al^{3+}]\dfrac{(K_e)^3}{K_s} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt[3]{[Al^{3+}]\dfrac{(K_e)^3}{K_S}}$

avec $[Al^{3+}] = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $K_e = 10^{-14}$ donc $[H_3O^+] = 1,259.10^{-4}$ $\Rightarrow$ **pH_1 = 3,9**

• Valeur $pH_2 \Rightarrow K_S = [Al^{3+}][OH^-]^3$ donc $[Al^{3+}] = \dfrac{K_S}{[OH^-]^3}$ et $[Al(OH)_4^-] = K_2[OH^-]$

or, on a $[Al^{3+}] = [Al(OH)_4^-]$ donc $[OH^-]^4 = \dfrac{K_S}{K_2} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt[4]{\dfrac{K_2}{K_S}(K_e)^4} = \sqrt[4]{\dfrac{2500}{10^{-32,3}}(10^{-14})^4}$

Après calcul, on trouve **pH_2 = 5,07**

• Valeur $pH_3 \Rightarrow$ Seule la forme $Al(OH^-)_4$ existe avec $[Al(OH^-)_4] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

On a par définition, $K_2 = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]}$ $\Rightarrow [H_3O^+] = \dfrac{K_2}{[Al(OH^-)_4]}K_e = \dfrac{2500}{10^{-2}}10^{-14}$

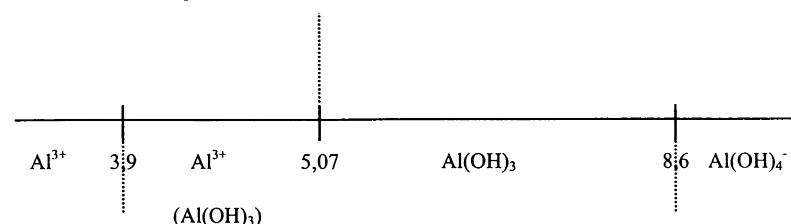
Après calcul, on trouve **pH_3 = 8,6**

Expression des $[Al^{3+}]$ et $[Al(OH^-)_4]$ en fonction du pH et de c_0

• Si pH < 3,9 $\Rightarrow Al^{3+}$ est seul en solution donc on a $[Al^{3+}] = c_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

• Si 3,9 < pH < 5,07 $\Rightarrow Al^{3+}$ majoritaire mais il existe $Al(OH)_3$

Tracé des domaines de prédominance



Chapitre II

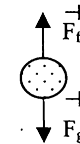
DECANTATION-FLOTTATION

Ces procédés sont des méthodes de séparation des matières en suspension et des colloïdes rassemblés en floc, après l'étape de coagulation-floculation. Si la densité de ces flocs est supérieure à celle de l'eau, il y a décantation. L'eau clarifiée située près de la surface est dirigée vers les filtres à sable. Dans le cas de particules de densité inférieure à celle de l'eau, le procédé de flottation est à appliquer.

1- DECANTATION

1.1-Théorie du phénomène

Toute particule présente dans l'eau est soumise à deux forces. La force de pesanteur qui est l'élément moteur permet la chute de cette particule. Les forces de frottement dues à la traînée du fluide s'opposent à ce mouvement. La force résultante en est la différence. Stokes a établi à partir de ces données, la loi qui permet de calculer la vitesse de chute Vp d'une particule.



$$Vp = \frac{g.(\rho_p - \rho_l).d^2}{18\eta}$$

avec - ρ_p : masse volumique de la particule
- d : diamètre apparent de la particule
- η : viscosité dynamique de l'eau.
- ρ_l : masse volumique du liquide
- g : accélération de la pesanteur
- $\vec{F_f}$, $\vec{F_g}$: forces de frottement et pesanteur

La vitesse de chute de la particule peut être notée $\vec{Vs}$ qui est la vitesse de sédimentation limite. L'expression de Stokes peut être simplifiée en assimilant les masses volumiques aux densités. On peut alors poser que la densité d de l'eau est égale à 1. Il faut noter que les densités du sable et du floc, sont respectivement de 2650 $kg.m^{-3}$ et 1004 $kg.m^{-3}$. Cette faible différence entre l'eau et le floc peut dans, certains cas; poser des problèmes pour la décantation.

Les paramètres sur lesquels on peut influer pour modifier Vs sont peu nombreux. La floculation se justifie car elle provoque l'augmentation du diamètre apparent des particules. Leur densité peut être modifiée par l'emploi de microsable injecté en tête de décanteur. Cette technique est employée dans certains procédés. La valeur du paramètre η varie avec la température de l'eau. En effet, la viscosité de l'eau augmente si la température baisse. En conséquence, la décantation est gênée si l'hiver est très rigoureux. Les particu-

les ne sont pas isolées. La chute d'une seule influence celle des autres. A partir d'une certaine concentration, elles sédimentent en masse. La théorie de Kynch précise que la vitesse de chute est fonction de la concentration. En haut du décanteur, toutes les particules décantent à la même vitesse constante. Lorsqu'elles heurtent le fond du décanteur, leur concentration augmente et donc leur vitesse de chute diminue.

En fait, la loi de Stokes ne peut s'appliquer sous sa forme simple énoncée plus haut que dans le cas des particules discrètes. Ce sont des entités qui conservent leurs caractéristiques initiales (forme, dimension, densité) au cours de leur chute. L'exemple type est un grain de sable. Dans le cas de la coagulation-floculation, il s'agit de particules floculantes. Toutes leurs propriétés sont modifiées par agglomération des particules. Dans le fond du décanteur, on a une décantation freinée, car la vitesse de chute des particules diminue du fait de la forte concentration des boues.

1. 2- Procédés et technologie de la décantation

1.2.1- Décantation statique

L'étude porte sur un décanteur rectangulaire à flux horizontal. Il s'agit d'un décanteur idéal au sens de Hazen ce qui requiert le respect de plusieurs hypothèses. Les particules sont considérées indépendantes et tombent à leur propre vitesse. L'écoulement doit être laminaire sans turbulences, ni courants. La floculation s'est déroulée en amont du décanteur et il n'y a pas de remise en suspension de la boue. Enfin, on néglige toute perturbation thermique.
La condition est que les particules atteignent le fond de l'ouvrage avant de sortir.

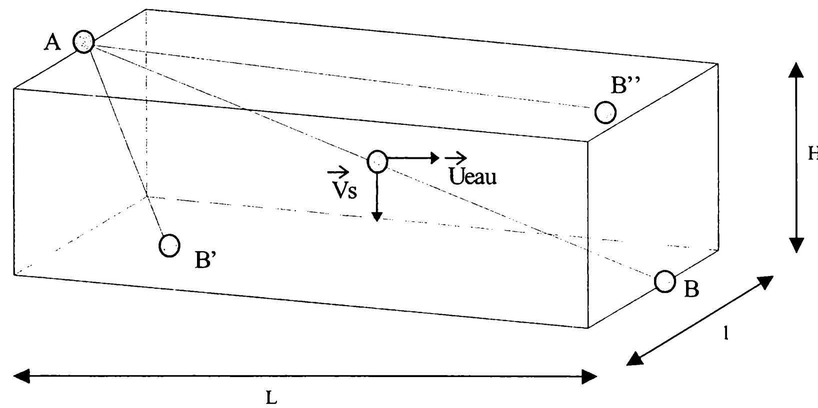


Figure 1- *Trajectoires possibles d'une particule en fonction de sa vitesse de sédimentation.*

La particule A est soumise à deux forces qui sont représentées par $\vec{Ueau}$ et $\vec{Vs}$ perpendiculaires. La valeur de $\vec{Vs}$ est donnée par l'expression de Stokes. A a une trajectoire oblique.

On a $\frac{\vec{Ueau}}{L} = \frac{\vec{Vs}}{H}$ donc $\vec{Vs} = \frac{H}{L}\vec{Ueau}$ notée (1).

Il faut considérer tout le flux d'eau et pas seulement la tranche qui contient la particule A. En conséquence, on multiplie par la largeur l.

On a alors $(1) \Leftrightarrow \vec{Vs} = \frac{Hl}{Ll}\vec{Ueau}$.

Le produit Hl représente la surface traversée par l'eau. La quantité Hl $\vec{Ueau}$ a pour unité des $m^3.h^{-1}$, c'est donc un débit. La surface au sol du décanteur est donnée par le produit Ll.

On peut écrire $(1) \Leftrightarrow \vec{Vs} = \frac{Qeau}{S}$ donnée en $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ ou en $m.h^{-1}$. La notation vectorielle n'est pas utilisée en pratique. Il s'agit de la vitesse de Hazen ou charge hydraulique superficielle. Vs est déterminée, dans l'exemple donné, pour la trajectoire la plus défavorable.
La décantation d'une particule est fonction de la valeur de sa vitesse de sédimentation Vs comparativement à la vitesse de Hazen du décanteur.
La particule B' atteint le fond du décanteur avant de sortir, elle est donc éliminée. Sa vitesse de sédimentation est supérieure à V_H. Le cas inverse est représenté par la particule B''.

Cas	Valeurs	Conséquence
Particule B'	$Vs \geq V_H$ donc $Vs \geq \frac{Q}{S}$	Particule retenue
Particule B''	$Vs \leq V_H$ donc $Vs \leq \frac{Q}{S}$	Particule non retenue

Tableau 1- *Conditions de décantation.*

La décantation dans un décanteur à flux vertical ou cylindroconique répond aux mêmes conditions. Le pourcentage d'élimination des particules en fonction de V_H est donné par la courbe suivante.

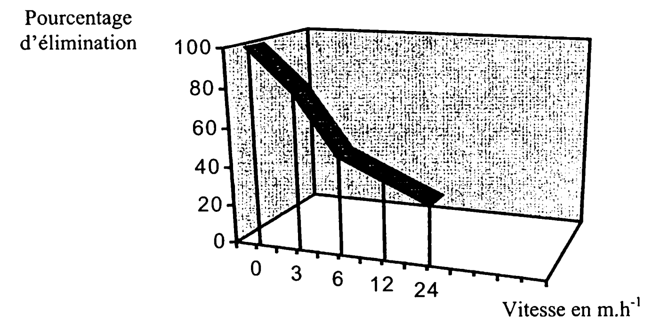


Figure 2- *Pourcentage d'élimination en fonction de la vitesse de l'eau.*

La fixation de V_H sur un décanteur permet d'atteindre le pourcentage d'élimination choisi. En consultant le graphe, on s'aperçoit rapidement que la vitesse de Hazen sur un décanteur à flux horizontal est très limitée. Pour avoir un rendement de l'ordre de 90 %, la vitesse ne dépasse pas 1 à 1,5 $m.h^{-1}$. Il faut alors 666 à 1000 m^2 de surface pour un débit de 1000 $m^3.h^{-1}$. Inutile de préciser les étendues nécessaires pour traiter les eaux d'une ville

comme Paris. Il fallait améliorer les performances des décanteurs en terme de débit admissible par rapport à la surface développée au sol en maintenant un pourcentage d'élimination des particules le plus élevé possible. La première solution fût d'ajouter des radiers supplémentaires. On a obtenu alors des décanteurs à multi-étages offrant de meilleures performances en terme d'efficacité de la séparation. Pour une même surface au sol, le débit admissible était multiplié par le nombre d'étages. Néanmoins, l'équirépartition de l'admission du débit et le poids de l'eau limitent le nombre de paliers à quatre.

Les ingénieurs Schmidt et Bregas ont préconisé les paramètres de dimensionnement des décanteurs horizontaux et circulaires. Si on considère H la hauteur mouillée, il faut que le rapport $\frac{H}{L}$ soit compris entre $\frac{1}{35}$ et $\frac{1}{20}$ pour avoir un temps de séjour de deux heures. Dans le cas d'ouvrage circulaire, il faut avoir $\frac{1}{8} < \frac{H}{R} < \frac{1}{6}$.

1.2.2- Décantation lamellaire

La nécessité de disposer de décanteurs de faible surface pouvant admettre de forts débits exigea une modification de la technologie. Pour remplir cet objectif, on dispose des lamelles, tubes ou modules hexagonaux selon un angle α par rapport à l'horizontale. Chaque élément est un décanteur unitaire.

La surface projetée S' est égale à Scosα, S étant la surface réelle d'une lamelle. L'expression de la charge hydraulique superficielle est donc la suivante : $Vs = \frac{Q}{nS\cos\alpha}$.
Les décanteurs lamellaires peuvent être considérés comme des décanteurs multi-étages dans lesquels la surface S a été multipliée par les lamelles parallèles entre elles, en respectant un angle permettant l'évacuation des boues. Trois possibilités de circulation de l'eau et des boues existent. Si l'eau brute à traiter et les boues circulent dans le même sens, il s'agit d'une décantation à co-courant. Une circulation en sens contraire donne un décanteur à contre-courant. Il existe aussi des ouvrages lamellaires à courants croisés.

Lors du fonctionnement des décanteurs, la boue s'accumule sur les plaques ou les lamelles. La surface diminue. La vitesse de surverse augmente car le débit admis est stable. Les performances se dégradent rapidement. Des systèmes d'extraction de boues doivent être prévus. Les racleurs peuvent se révéler insuffisants dans certains cas. La boue peut passer au dessus de la lame de raclage et s'accumuler à une extrémité de l'ouvrage. On peut préconiser un surpresseur d'air disposé sur un pont roulant pour nettoyer les lamelles une à deux fois par semaine. Ce procédé nécessite l'arrêt de l'arrivée de l'eau brute. Un autre système équipé d'une pompe à fort débit permet de réaliser une chasse par aspiration.

1.2.3- Décantation à contact de boues.

La floculation est améliorée si la concentration en particules augmente comme le montre la formule de Smowchowski (voir chapitre I). L'idée est de mettre en contact l'eau floculée avec des boues déjà formées. La décantatation est également améliorée. On peut distinguer les procédés à contact et à recirculation de boue. Le décanteur Pulsator fait partie de la première catégorie.

Dans cet ouvrage, un lit de boues est maintenu en suspension fluide par une alternance de phases de compression et d'expansion. Lors de la première phase, une pompe à vide crée une dépression qui aspire l'eau floculée dans la cloche. Sa durée est de l'ordre de 40 à 50 secondes. Un flotteur annexé au système monte avec l'eau et atteint un seuil prédéterminé. La pompe s'arrête et une vanne casse-vide rétablit la pression atmosphérique. Cette chasse permet le passage de l'eau floculée dans le bas du décanteur. C'est la phase d'expansion des boues. L'eau traverse cette masse en y abandonnant ses flocs. Le lit de boue doit être en suspension fluide pour éviter tout passage préférentiel. Un voile de boue homogène est obtenu, si son pourcentage en particules dans la partie supérieure, est compris entre 20 et 25 % et entre 25 à 35 % en bas du lit. Si la concentration est trop faible en haut du voile, on a un tassement provoqué par un manque de pulsations. La vitesse de ces types de décanteurs est de l'ordre de 2,5 à 3,5 $m.h^{-1}$.

Les avantages sont nombreux. Les flocs ne sont jamais brisés car il n'existe aucun système de brassage mécanique. Le voile de boue joue le rôle de tampon qui supporte les variations de pH et de taux de traitement. En outre, un départ massif de sédiments est pratiquement impossible.

Dans les décanteurs à recirculation, les boues sont séparées de l'eau clarifiée dans une zone de décantation. Elles sont ensuite en partie recyclées vers une zone de mélange munie d'une agitation mécanique ou hydraulique et mélangée à l'eau floculée. On peut améliorer la décantation en disposant des lamelles comme par exemple dans le Densadeg. Ces types d'appareil permettent des vitesses de surverse de 15 à 20 $m.h^{-1}$.

1.2.4- Décantation à floc lesté

D'après la loi de Stokes, la vitesse de sédimentation des particules est d'autant plus rapide que leur densité est élevée. Le lestage du floc par du microsable permet d'augmenter Vs et par conséquence, la vitesse de surverse de l'eau. Comparativement à un décanteur horizontal et pour une même surface au sol, le débit admissible est beaucoup plus élevé. De plus, l'utilisation d'un sable enrobé d'un adjuvant de floculation peut fixer à sa surface des matières colloïdales. Le sable "pollué" est soutiré de l'ouvrage en même temps que la boue. Il est ensuite nettoyé dans un hydrocyclone et réinjecté en tête de décanteur. Ce type d'ouvrages est peu sensible aux à-coups hydrauliques d'eau brute. On préconise d'employer une concentration en microsable comprise entre 1 et 2 $g.L^{-1}$. Ces décanteurs autorisent des vitesses de surverse comprises entre 5 et 40 $m.h^{-1}$. Ces valeurs peuvent atteindre 150 $m.h^{-1}$ dans le cas du traitement des eaux de pluie par Actiflo.

Certains décanteurs présentent un mélange de plusieurs technologies. C'est le cas du Superpulsator qui combine les procédés à contact de boue et lamellaire.

2- FLOTTATION

2.1- Théorie

La flottation est un procédé de séparation liquide- solide basé sur la formation d'un ensemble appelé attelage, formé des particules à éliminer, de bulles d'air et des réactifs,

moins dense que l'eau. Cette technique convient principalement pour éliminer les particules de diamètre compris entre 1 et 400 µm.

L'évolution des gaz dissous dans l'eau est quantifiée par la loi de Henry qui s'écrit Cp = α P. Le paramètre Cp est la concentration de saturation à la pression P, α un coefficient dépendant de la température et P est la pression de service. Les valeurs du paramètre α en fonction de la température sont répertoriées dans le tableau 5.

Température en °C	α en $mL.L^{-1}$	α en $mg.L^{-1}$
10	23,5	29,3
15	20,95	25,7
20	20,1	24,3

Tableau 5*- Valeurs α en fonction de la température.*
α est donné en mL ou mg de gaz par litre de liquide et P est constante à 1 bar.

Pour une pression de 5 bars et pour T égale à 15 °C, la valeur Cp devient 104,75 $mL.L^{-1}$. Le principe physique consiste en une compression à 5 bars, suivie d'une détente à la pression atmosphérique. La concentration en gaz dissous atteint 104,75 pour retomber à 20,95 $mL.L^{-1}$ lors de la détente. La différence de 83,8 $mL.L^{-1}$ repasse à l'état gazeux sous forme de bulles. Il se forme environ 500 bulles d'air de diamètre compris entre 30 et 120 µm.

Les particules de floc doivent entrer en contact avec les bulles d'air. L'adhésion ne peut se faire que si les bulles ont plus d'affinité pour le solide que pour l'eau. Il faut augmenter le caractère hydrophobe ou aérophile des particules de floc par l'addition d'un agent collecteur. En général, les particules de floc de taille moyenne de 1 mm sont parsemées de bulles d'air de 50 µm.

La loi de Stokes reste valable si le régime d'écoulement des particules est laminaire. Selon la formulation précédemment établie, la vitesse de décantation est négative car elle est ascensionnelle. Un attelage est retenu dans le flottateur, si sa vitesse ascensionnelle est supérieure à celle de l'eau. Elle est d'autant plus élevée si son diamètre est grand et sa densité faible.

2.2- Technologie

L'eau brute, préalablement floculée, est mélangée à la partie basse de l'ouvrage dans une chambre de contact avec l'eau pressurisée, qui est distribuée uniformément par des pots de détente, pour éviter la destruction du floc. La boue accumulée en surface forme le gâteau. Il est évacué périodiquement par raclage. L'eau clarifiée est collectée à l'aval de l'ouvrage sous une cloison siphoïde. Un système de pressurisation-détente permet d'obtenir des bulles de même dimension. Dans le cas contraire, l'air est perdu. En effet, une bulle d'air de 2 mm contient autant d'air que 64000 bulles de 50 µm. Le système consiste en un ballon de pressurisation annexé à un compresseur qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 5 bars. Il existe une pressurisation directe ou indirecte selon que la totalité du liquide à traiter ou une partie de l'eau traitée est pressurisée. Le temps de rétention dans le ballon est d'une à deux minutes. La chambre de mélange est conçue pour obtenir des microbulles essentielles au processus. Les courants turbulents perturbateurs

étant réduits, leur vitesse ascensionnelle est très faible et leur forte concentration augmente la probabilité de leur rencontre avec les particules de floc. L'injection de l'eau floculée est verticale et celle de l'eau pressurisée tangentielle à la précédente. La chambre de mélange est le lieu de formation des attelages. Pour améliorer ce phénomène, l'emploi d'agents collecteurs est préconisé. Ce sont des composés hétéropolaires, tel que le chlorure de cétylpyridinium, qui potentialisent le caractère aérophile des attelages.

Le système de raclage a deux fonctions incompatibles. Il doit permettre une accumulation forte de la boue en surface, pour assurer un drainage aussi long que possible de la partie émergée du gâteau, afin d'obtenir une forte siccité maximale. Dans le même temps, il doit racler le gâteau, avant que l'air ne s'en échappe, ce qui provoquerait la décantation de la boue.

Le procédé de l'ozoflottation breveté par OTV est basée sur l'utilisation d'ozone en remplacement de l'air. Ce procédé est très efficace en cas d'eau riche en algues ou en matières organiques colloïdales.

2.3- Limites d'utilisation

La flottation est supérieure à la décantation dans le cas de clarification d'eaux de surface peu chargées en MES, riches en plancton ou en algues et produisant un floc léger décantant mal. Elle est préconisée dans le traitement des boues. Ce procédé est très souple d'emploi. Il permet un épaississement simultané des boues directement déshydratables. De plus, la forte vitesse de l'eau autorise des débits importants pour une surface au sol réduite.

L'efficacité de la flottation et de la décantation peuvent être évalués par le pourcentage de boues retenues, la quantité de matières organiques éliminées et par la mesure de la turbidité.

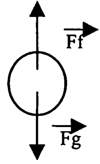
Désignation	Nom commercial	Constructeur	Vitesse de surverse
Décanteur statique	Décanteur couloir	C.G.E	0,5 à 1,5
	Décanteur à étages	Degrémont	2 à 3
	Décanteur cylindroconique		
Décanteur à contact de boue	PULSATOR	Degrémont	3 à 7
	AQUACYCLE	S.A.U.R	3
	CIRCULATOR	Degrémont	2
	DENSADEG RPL, RL	Degrémont	10 à 20
Décanteur lamellaire	SUPERPULSATOR	Degrémont	5 à 20
	MULTIFLO	O.T.V	10 à 20
	DENSADEG RPL, RL	Degrémont	10 à 20
Décanteur à floc lesté	ACTIFLO	O.T.V	8 à 150
	CYCLOFLOC	O.T.V	6 à 8
	FLUORAPID	O.T.V	6 à 8

Tableau 2*- Principaux types de décanteurs.*

Les décanteurs statiques sont progressivement abandonnés car la surface nécessaire est énorme. Certains ouvrages comportent plusieurs techniques comme l'ACTIFLO qui est un décanteur lamellaire à floc lesté. La vitesse annoncée de 150 $m.h^{-1}$ pour ce décanteur reste tributaire de la qualité de l'eau.

EXERCICES

2.1 Etablir la loi de Stokes à partir des données suivantes :



avec

$$- \vec{Fg} = (\rho_P - \rho_L) g \frac{\pi d^3}{6} \qquad - C_D = \frac{24\eta}{\rho_L V_P d}$$

$$- \vec{Ff} = \frac{C_D \rho_L V_P^2}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4}$$

$$- \vec{Fr} = \rho_P \frac{\pi d^3}{6} \frac{dV_P}{dt}$$

On a $\vec{Fr} = \vec{Fg} - \vec{Ff}$ donc

$$\rho_P \frac{\pi d^3}{6} \frac{dV_P}{dt} = (\rho_P - \rho_L) g \frac{\pi d^3}{6} - \frac{C_D \rho_L V_P^2}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \qquad (1)$$

A l'équilibre, les forces de frottement sont égales aux forces de décantation (gravité). La particule possède une vitesse constante donc $\frac{dV_P}{dt} = 0$.

$$(1) \Leftrightarrow \quad (\rho_P - \rho_L) g \frac{\pi d^3}{6} - \frac{C_D \rho_L V_P^2}{2} \cdot \frac{\pi d^2}{4} = 0$$

$$(1) \Leftrightarrow \quad (\rho_P - \rho_L) g \frac{d}{6} = \frac{C_D \rho_L V_P^2}{8} \quad \text{donc} \quad V_P^2 = \frac{8(\rho_P - \rho_L) g\, d}{6 C_D \rho_L} \quad \text{avec } C_D = \frac{24\eta}{\rho_L V_P d}$$

$$(1) \Leftrightarrow \quad V_P^2 = \frac{(\rho_P - \rho_L) g d}{\frac{18\eta}{V_P d}} \quad \text{donc} \quad V_P = \frac{(\rho_P - \rho_L) g d^2}{18\eta}$$

Remarque : On a $\eta = \upsilon \rho_L$ avec η = viscosité dynamique de l'eau en Pa.s
avec ν = viscosité cinématique de l'eau en $m^2.s^{-1}$.
avec ρL = masse volumique de l'eau.

2.2 Calculer la vitesse de chute d'une particule de 0,1 mm de diamètre lorsque la température de l'eau est de 10 °C pour des valeurs de masse volumique égales à 2,65 (sable), 1,2 (matière organique), 1,004 (floc) et 0,93 (graisse).

On assimilera ces particules comme grenues et qu'elles suivent la loi de Stokes.

Données: $\nu = 1{,}306.\ 10^{-6}\ m^2.s^{-1}$ et $\eta = \upsilon \rho_L$.

On applique la loi de Stokes $\Rightarrow$

$$V_P = \frac{(\rho_P - \rho_L) g d^2}{18\eta}$$

$$\rho P = 0{,}93 \Rightarrow \quad V = \frac{9{,}81(0{,}93 - 1)(0{,}1.10^{-3})^2}{18 \times 1{,}306.10^{-6}} < 0 \Rightarrow V_P < 0 \Rightarrow \text{flottation et non décantation}$$

$$\rho P = 1{,}004 \Rightarrow \quad V = \frac{9{,}81(1{,}004 - 1)(0{,}1.10^{-3})^2}{18 \times 1{,}306.10^{-6}} = 0{,}0167\ .10^{-3}\ m.s^{-1}$$

$$\rho P = 1{,}2 \Rightarrow \quad V = \frac{9{,}81(1{,}2 - 1)(0{,}1.10^{-3})^2}{18 \times 1{,}306.10^{-6}} = 0{,}84.10^{-3}\ m.s^{-1}$$

$$\rho P = 2{,}65 \Rightarrow \quad V = \frac{9{,}81(2{,}65 - 1)(0{,}1.10^{-3})^2}{18 \times 1{,}306.10^{-6}} = 6{,}9.10^{-3}\ m.s^{-1}$$

On note la très faible vitesse de chute des particules de floc par rapport au sable.

2.3 Calculer le diamètre que doit présenter une particule de matière organique pour posséder la même vitesse de chute qu'une particule de sable.
Mêmes données que l'exercice 2.2.

On pose pour la particule organique $V_{P_1} = \frac{g}{18\eta}(\frac{\rho_P}{\rho_L} - 1) d_1^2$ et $V_{P_2} = \frac{g}{18\eta}(\frac{\rho_{P_2}}{\rho_L} - 1) d_2^2$ pour le sable.

Par hypothèse, on a $V_{P_1} = V_{P_2}$

$$\text{donc} \quad \frac{g}{18\eta}(\frac{\rho_{P1}}{\rho_L} - 1) d_1^2 = \frac{g}{18\eta}(\frac{\rho_{P2}}{\rho_L} - 1) d_2^2 \qquad (1)$$

$$(1) \Rightarrow \quad (\frac{\rho_{P1}}{\rho_L} - 1) d_1^2 = (\frac{\rho_{P2}}{\rho_L} - 1) d_2^2 \quad \text{donc} \quad d_1^2 = \frac{(\frac{\rho_{P_2}}{\rho_L} - 1)}{(\frac{\rho_{P_1}}{\rho_L} - 1)} d_2^2 \Rightarrow d_1 = \sqrt{\frac{(\rho_{P_2} - \rho_L)}{(\rho_{P_1} - \rho_L)} d_2^2} \qquad (2)$$

$$(2) \Rightarrow \quad d_1 = \sqrt{\frac{(2{,}65 - 1)}{(1{,}2 - 1)} (0{,}1.10^{-3})^2} = 0{,}287\ \text{mm.}$$

Le diamètre de la particule de matière organique doit être 2,87 fois plus important que celui du sable.

2.4 Soient les vitesses de chute associées au diamètre des particules données dans le tableau suivant :

Diamètre en µm	50	200	500	1000
Vitesse de chute en $m.s^{-1}$	0,02	0,2	0,72	1,5

- Calculer les dimensions du dessableur.
- Donner le diamètre des particules retenues sur l'ouvrage.

Données : $Q_{EB} = 750\ m^3.h^{-1}$ Veau = 0,2 $m.s^{-1}$ rapport $\frac{L}{\ell} = 2$

Calcul des dimensions du dessableur.

On a $v = \frac{Q}{S}$ avec $S = Lx\ell = 2\ell^2$ donc $\ell = \sqrt{\frac{Q}{2v}} = \sqrt{\frac{750}{2x720}} = 0{,}72$ m et L = 1,44 m

Diamètre des particules retenues.

Pour avoir décantation, il faut que la vitesse de chute des particules soit ≥ à la vitesse de l'eau. En conséquence, la limite de séparation de cet ouvrage porte sur un diamètre de 200 µm. En réalité, un dessableur rectangulaire avec insufflation d'air autorise un rendement de 80 % pour les particules considérées.

2.5 Soit un décanteur lamellaire de dimension L= 16 m, $\ell = 8{,}5$ m et h = 3,5 m, possède 35 lamelles de 8,5 m de largeur sur 3 m de hauteur qui font un angle de 55° par rapport à l'horizontale. La vitesse de décantation du floc est de 0,4 $m.h^{-1}$.

- Calculer le débit maximal d'eau admissible dans les cas suivants : absence et présence de lamelles.

Cas sans lamelles

On a $S = Lx\ell = 136 m^2$ avec $v = \frac{Q}{S} < 0{,}4\ m.h^{-1}$ donc Q < 0,4 S donc Q < 54,4 $m^3.h^{-1}$

Cas avec lamelles

$S = nS'\cos\alpha = 35(8{,}5 \times 3) \cos 55° = 510\ m^2$ donc Q < 0,4 S donc Q= 204 $m^3.h^{-1}$

Pour une même surface au sol, un décanteur lamellaire autorise, dans le cas présent, un débit maximal environ 4 fois supérieur.

2.6 Soit une filière de traitement d'eau potable comportant 2 décanteurs lamellaires de surface S identique et dont les vitesses de surverse sont respectivement 5 et 8 $m.h^{-1}$. Le débit d'eau à traiter est de 500 $m^3.h^{-1}$.

- Calculer les débits de chacun des décanteurs.

On a égalité des surfaces donc $\frac{Q_1}{V_1} = \frac{Q_2}{V_2}$ donc $\begin{cases} Q_1 = \frac{V_1}{V_2} Q_2 = \frac{5}{8} Q_2 \\ Q_1 + Q_2 = Q_T \quad (2) \end{cases}$

(2) ⇒ $\frac{5}{8}Q_2 + Q_2 = Q_T$ donc $\frac{13}{8}Q_2 = Q_T$ donc $Q_2 = \frac{8}{13}Q_T = 307{,}7\ m^3.h^{-1}$ et $Q_1 = 192{,}3\ m^3.h^{-1}$.

2.7 Les teneurs en MES de l'eau à différents endroits de la filière sont les suivantes:

	Eau après addition de SA	Eau clarifiée	Boues soutirées
Teneur en MES	30 $mg.L^{-1}$	5 $mg.L^{-1}$	3 $g.L^{-1}$

Le débit de l'usine est de 200 $m^3.h^{-1}$.

- Calculer le rendement de décantation.
- Calculer le débit moyen de soutirage des boues.

Calcul du rendement de décantation

$$\eta = \frac{\text{flux entrant Mes - flux sortant Mes}}{\text{flux entrant Mes}} = \frac{Q(Mes_{eb} - Mes_{clar})}{QxMes_{eb}} = \frac{Mes_{eb} - Mes_{clar}}{Mes_{eb}} = \frac{30-5}{30} = 83{,}3\%$$

Il faut toujours calculer en flux de matières car le débit d'entrée peut être, dans certains cas, différent de celui de sortie. Dans le cas présent, le débit s'annule. En conséquence, le rendement peut se calculer par le rapport des concentrations

Calcul du débit moyen de soutirage des boues

Quantité de boues accumulées en une heure = Qeb x Mes piégées = 200 (30 - 5).10^{-3} = 5 $kg.h^{-1}$

$$\text{Débit de soutirage} = \frac{\text{quantité de boues}}{\text{concentration boues soutirées}} = \frac{5 kg.h^{-1}}{3 kg.m^{-3}} = 1{,}67\ m^3.h^{-1}.$$

2.8 - Calculer la quantité d'air en $mL.L^{-1}$ et en $mg.L^{-1}$ dissous dans une eau dont la pression passe de 1 à 5 bars à une température de 15 °C.

Rappel : Loi de HENRY ⇒ $P_x = H_x |x|_S$
avec $|x|_S$= solubilité du gaz x dans l'eau.
H_x= constante d'HENRY en $bar.L^{-1}$.
P_x = pression partielle.

	$H.10^3$	P
O_2	20,65	0,208
N_2	48,07	0,788

Pour un bar de pression, on a $|x|_S = \frac{P_x}{H_x}$ ce qui donne $|O_2|_S = \frac{0{,}208}{20{,}65.10^{-3}} = 10{,}07\ mg.L^{-1}$

$|N_2|_S = \frac{0{,}788}{48{,}07.10^{-3}} = 16{,}39\ mg.L^{-1}$

En négligeant le CO_2, on a 26,46 $mg.L^{-1}$ d'air à un bar de pression.
A 5 bars, on obtient $C_P = \alpha P \Rightarrow C_P = 5 \times 26{,}46 = 132{,}3\ mg.L^{-1}$.

Lors de la détente, on récupère 132,3 - 26,46 = 105,84 $mg.L^{-1}$ d'air sous forme de bulles de 30 à 120 µm de diamètre.

2.9 On étudie les conditions de vitesse des bulles de gaz dans une tour d'interoxydation car l'efficacité du procédé dépend du temps de contact entre l'ozone et l'eau à traiter.

- Calculer la vitesse de déplacement V_1des bulles d'O_3 pour que le temps de contact soit de 4 minutes.
- Calculer la vitesse ascensionnelle V_2 théorique de ces bulles en supposant que leur diamètre est de 2 mm.
- Comparer ces vitesses et conclure quant à l'incidence du mouvement de l'eau.

Données : - Hauteur eau flottateur = 6 m - ρeau = 1000 $kg.m^{-3}$
- $\eta = 10^{-3}$ $kg.m^{-1}.s^{-1}$ - ρbulles = 1,35 $kg.m^{-3}$

Calcul de V_1

Par définition, on a $v1 = \frac{\text{hauteur eau}}{\text{temps}} = \frac{6}{4} = 1{,}5\ m.mn^{-1}$

Calcul de V_2

Soit la loi de Stokes $\Rightarrow V_P = \frac{(\rho_P - \rho_L) g d^2}{18\eta}$

Si d = 2 mm = 2.10^{-3} m alors $V_2 = \frac{(1000 - 1{,}35)9{,}81}{18.10^{-3}}(2.10^{-3})^2 = 2{,}17\ m.s^{-1}$ soit 130,6 $m.mn^{-1}$

Ce qui correspond à un temps de contact égal à $\frac{6}{130{,}6} = 0{,}046$ mn soit environ 2,5 s

Comparaison

La vitesse réelle des bulles d'ozone s'explique par le ralentissement due à la masse d'eau arrivant à contre-courant. Ce changement du sens du flux d'eau à traiter d'abord à co puis à contre-courant permet d'obtenir le temps de contact optimal afin que l'ozone puisse réagir efficacement sur les micro-organismes ou les composés organiques.

Chapitre III

FILTRATION

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES en le faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. En effet, il subsiste de très petites particules présentes à l'origine dans l'eau brute ou issues de la floculation. La rétention de ces particules se déroulent à la surface des grains grâce à des forces physiques. La plus ou moins grande facilité de fixation dépend étroitement des conditions d'exploitation du filtre et du type de matériau utilisé. L'espace intergranulaire définit la capacité de rétention du filtre. Au fur et à mesure du passage de l'eau, cet espace se réduit, le filtre se colmate. Les pertes de charge augmentent fortement. Il faut alors déclencher le rétrolavage. Une biomasse se développe sur le matériau filtrant. Elle peut efficacement réduire le taux d'ammonium de l'eau brute par la nitrification. La filtration permet une élimination correcte des bactéries, de la couleur et de la turbidité.

1 - MATERIAUX DE FILTRATION

1.1- Types de matériaux

Les matériaux utilisés sont des granules libres non adhérents les uns aux autres, insolubles, inattaquables par le liquide filtré ni par les solides retenus. Dans le cas des premiers étages de filtration, le choix se porte sur le sable quartz rond, la pierre ponce ou l'hydroanthracite pour les filtres bicouches. La pouzzolane est réservée à la déferrisation sous pression. Le charbon actif en grains est utilisé en deuxième étage afin d'améliorer les qualités organoleptiques ou d'éliminer les micropolluants. En eau résiduaire, les biofiltres ou lits bactériens immergés sont constitués de matériaux plus techniques. On peut citer le schiste activé qui porte le nom de biolite et l'argile expansée dénommée biodagène. Enfin, le polystyrène, matériau plus léger que l'eau, est employé dans les filtres Biostyr.

1.2- Caractéristiques

La granulométrie est la mesure des dimensions des grains d'un mélange ainsi que la détermination de leur forme et leur répartition statistique. Ce paramètre est déterminé à partir de la norme NF. X 11. 507.

Cent grammes de matériau (50 g dans le cas du charbon actif), sont séchés 4 heures à 120 °C. Ils sont passés sur tamis normalisés AFNOR X.11.501, dont la taille des mailles est décroissante. On note la masse retenue sur chaque tamis et celle ayant réussi à passer. On obtient respectivement le refus et le tamisat qui sont pesés et exprimés en pourcentage du poids de l'échantillon. On trace sur papier semilogarithmique, les mailles des tamis en abscisse et les pourcentages cumulés des poids des tamisats correspondant à l'ouverture des mailles.

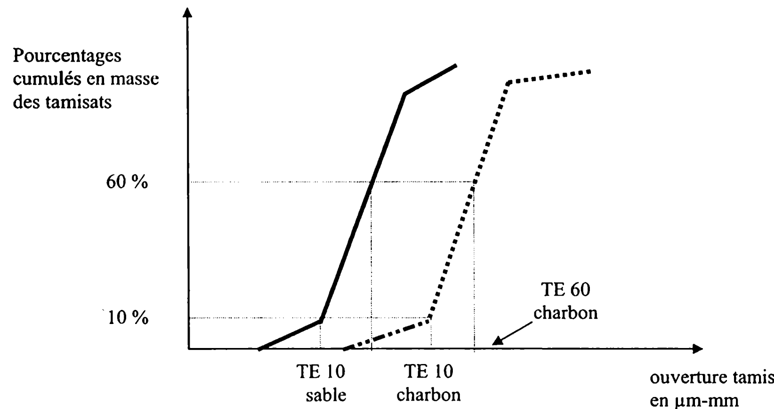


Figure 1*- Courbes granulométriques sable (—) et charbon actif (……).*

Il est important de connaître la taille du plus petit et du plus gros grain afin de déterminer l'homogénéité du matériau.
La taille effective notée TE est celle qui correspond à l'ouverture de la maille laissant passer 10 % du matériau. La connaissance de ce paramètre permet de savoir que 90% de la masse des grains ont un diamètre supérieur à TE. Le coefficient d'uniformité noté CU est le rapport des ouvertures de maille laissant passer respectivement 60 et 10 % du sable.
On a donc $CU = \frac{TE_{60}}{TE_{10}}$. Si ce paramètre tend vers 1, les grains du matériau présentent la même granulométrie.

L'homogénéité est respectée et satisfaisante pour les valeurs suivantes :
- TE de 3 à 5 % supérieure à la taille du grain le plus fin.
- CU compris entre 1,35 et 1,4.

Il n'existe aucune tolérance sur la taille effective pour les valeurs de TE inférieures au grain le plus fin.

La forme des grains est variée. En général, ils sont ronds ou anguleux. Ces derniers s'imbriquent moins que les grains ronds. Les espaces interstitiels sont plus grands. La capacité de filtration augmente et les pertes de charge diminuent. La porosité de tels grains est très importante. Il s'agit du rapport du volume des vides dans le matériau sur le volume total. La porosité se note ε et s'exprime en pourcentage. Le volume des vides est très important car les particules sont retenues dans les interstices.

Matériau	Forme	Densité	Dureté	Porosité	Diamètre
Sable de silice	arrondie	2,6	7	42	0,4 - 1,0
Sable de silice	non arrondie	2,6	7	44	0,4 - 1,0
Anthracite	anguleuse	1,5	3	55	0,4 - 1,4
Anthracite	arrondie	1,5	3	50	0,5 - 1,0

Tableau 1*- Propriétés des matériaux filtrants.*

La constitution des filtres bicouches sable -anthracite offre une grande capacité de rétention car la porosité est élevée, ainsi qu'une répartition uniforme des grains après lavage.

2- CONSTITUTION D'UN FILTRE

2.1- Eléments

Tout filtre est composé de trois parties. On retrouve le fond, le gravier support et le matériau filtrant. Le premier élément doit être solide pour supporter le poids de l'eau, du sable et du gravier. Il doit permettre la collecte et l'évacuation de l'eau filtrée, le plus souvent par des buselures incorporées, et la répartition uniforme de l'eau de lavage. Le gravier a pour rôle de retenir le sable et d'améliorer la distribution de l'eau de lavage dans le filtre. Les caractéristiques du milieu filtrant ont été vues au point 1.2.

2.2- Paramètres de fonctionnement

Il faut distinguer les filtres fermés sous pression et les filtres ouverts. Ces derniers sont en général en béton et à l'air libre. La vitesse de filtration qui donne le débit admissible est de l'ordre de 5 à 6 $m.h^{-1}$ pour un matériau filtrant unique de type sable et d'environ 10 $m.h^{-1}$ pour les filtres bicouches. Ces filtres alternent sable et anthracite. La hauteur de matériau est comprise entre 0,8 et 1 m pour les monocouches et entre 1,2 et 1,5 m pour les bicouches avec égalité d'épaisseur des matériaux. Les constructeurs recommandent une granulométrie comprise dans la fourchette 0,7-1,35 mm.
Les filtres fermés sous pression acceptent des vitesses de filtration beaucoup plus élevées que les filtres ouverts. Les valeurs sont comprises entre 5 et 20 $m.h^{-1}$. La hauteur de sable est de 1 m et la perte de charge peut atteindre 1,5 bars.

3- FILTRES EN FONCTIONNEMENT

3.1- Mécanismes de filtration.

La filtration se déroule dans le volume des vides du matériau quantifié par le paramètre ε. Trois mécanismes sont possibles :
- la capture caractérisée par l'interception de la particule par frottement grâce à son inertie et sa décantation.
- la fixation due aux forces d'adsorption de type Van Der Waals et facilitée par une faible vitesse de l'eau.
- le détachement sous l'influence de la vitesse de l'eau lors du lavage.

L'espace intergranulaire diminue avec l'accumulation des MES. En conséquence, le passage de l'eau se réduit : c'est le colmatage. Il s'agit de l'obstruction progressive des interstices du matériau filtrant. Ce phénomène provoque une perte de charge. En effet, on a une augmentation de la vitesse de filtration car le débit admis reste constant et la surface filtrante disponible diminue.

En général, les MES ou les flocs ne peuvent occuper qu'environ 25 à 30 % du volume des vides. En considérant 1 m^3 de sable et une porosité de 45 %, on a 450 L de vide et donc 112 à 135 L de volume utilisable par les particules. Si l'eau décantée présente une concentration de 10 $g.L^{-1}$ en Mes, la quantité éliminable par le filtre est comprise entre 1,12 et 1,35 $kg.m^{-3}$. La capacité de rétention d'un filtre est ainsi définie. Il faut noter que le floc doit résister aux forces de cisaillement sinon il se brise, et pénètre très profondément dans le matériau de filtration augmentant la vitesse de colmatage.

3.2- Variation de turbidité - Pertes de charge

Ces deux paramètres permettent de contrôler le fonctionnement d'un filtre et d'optimiser son lavage. Il faut se souvenir que la filtration est la dernière étape pour réduire la turbidité. La norme actuelle de l'eau distribuée est de 2 NTU. Les courbes reportées sur la figure 2 explicitent ce phénomène.

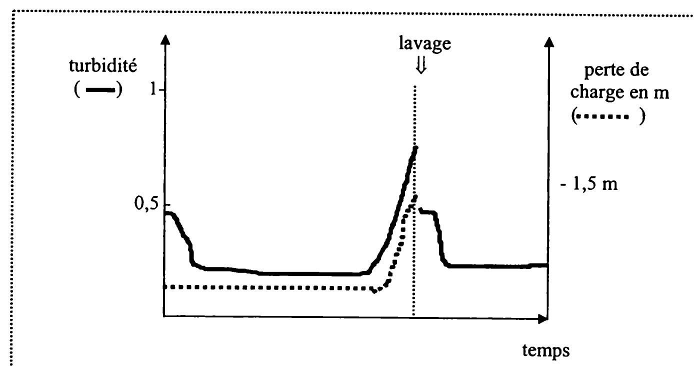


***Figure** 2- Evolution de la turbidité et de la perte de charge en fonction du temps.*

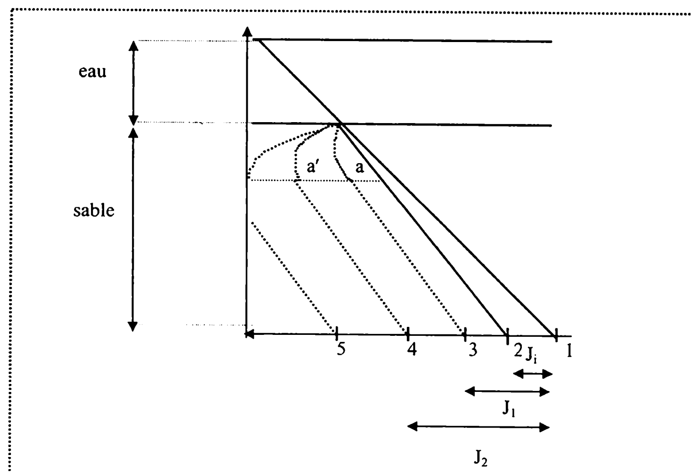


***Figure** 3- Evolution des pertes de charge en fonction du temps.*

- courbe 1 : *le filtre est à l'arrêt. Selon les lois de l'hydrostatique, il n'y a pas de perte de charge.*
- courbe 2 : *la filtration démarre et J est égale à J_i ($J_{initiale}$). C'est la courbe référence sable propre.*
- courbe 3 : *après 2 heures. La première partie est un arc de cercle jusqu'au point a. Cette portion quantifie la perte de charge due à l'encrassement. Le sable est sale. La partie rectiligne est parallèle à la droite de sable propre. Il s'agit donc de sable de même qualité. J est quantifiée par J_1.*
- courbe 4 : *après 10 heures. On retrouve les mêmes caractéristiques que précédemment. La perte de charge a progressé et atteint le point a'. Elle est égale à J_2.*
- courbe 5 : *après 20 heures. La courbe n'est pas complète et la perte de charge a dépassé la limite accep table sur ce filtre.*

L'analyse de la figure 2 permet d'interpréter l'évolution des paramètres essentiels au niveau d'un filtre à sable. La forte turbidité au démarrage du filtre s'explique par le fait que les petites particules de floc traversent facilement le matériau filtrant. Puis, après un certain temps, les MES arrêtées par le sable adsorbent celles qui percolent. La turbidité augmente en fonction du temps de filtration. Dans le même temps, la perte de charge atteint le maximum autorisé par le filtre. Le rétrolavage peut être commandé automatiquement quand l'un ou l'autre de ces deux paramètres arrive à la valeur seuil. La durée de filtration dépend de la résistance du floc aux forces de cisaillement qui augmentent si la vitesse de l'eau est trop forte. Elle est aussi fonction de la qualité de la décantation. En effet, un floc trop petit pénètre trop profondément et un floc trop gros provoque une rapide perte de charge. La mise en place d'un bicouche sable-anthracite permet de potentialiser les performances d'un filtre.

L'étude de la figure 3 permet de confirmer les explications précédentes. Les courbes représentent les pertes de charge en fonction du temps.

La perte de charge initiale J_i est causée par les éléments constitutifs du filtre tels que le sable, les buselures et les canalisations. Les courbes 2, 3 et 4 sont significatives de l'encrassement progressif du matériau filtrant. Les points a et a' déterminent le front de filtration qui migre au fur et à mesure du fonctionnement du filtre. La perte de charge de la courbe 5 dépasse la charge hydraulique disponible sur le filtre. Une zone de pression inférieure à la pression atmosphérique se développe. Cette dépression forme des bulles d'air qui bloquent le passage de l'eau : c'est l'embolie gazeuse. La surface filtrante disponible diminue et donc la vitesse de filtration augmente ce qui peut provoquer la désagrégation du floc. Le phénomène décrit ci-dessus, peut être dû à une hauteur d'eau insuffisante ou à la présence d'un flottateur sis en amont. Une zone de dégazage est alors à prévoir.
En exploitation, l'arc représentant l'encrassement ne doit jamais atteindre le radier. En effet, le filtre est dit crevé et la qualité de l'eau sera médiocre.

3.3- Lavage des filtres

Le lavage des filtres est réalisé en inversant le sens d'écoulement de l'eau. Le sable est mis en expansion et les impuretés, moins denses que les grains de sable, sont décollées par les phénomènes de frottement intergranulaires. La vitesse de l'eau du lavage à contre-courant est limitée du fait des pertes possibles de matériau. On injecte donc de l'air pour augmenter les turbulences afin de décoller efficacement les particules de floc fixées sur les grains. Selon la technologie du filtre, le niveau d'expansion du matériau est compris entre 8 et 30 cm. La hauteur des goulottes d'évacuation des eaux sales est en correspondance en évitant une trop grande hauteur qui augmenterait les volumes d'eau nécessaires au lavage.

Le processus est généralement le suivant :
- détassage à l'eau à faible débit de l'ordre de 5 à 7 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ durant 2 minutes.
- lavage à fort débit d'air et faible d'eau pour brasser le sable et décoller les impuretés.
- dégazage pendant quelques minutes pour éviter toute embolie gazeuse du filtre.
- rinçage à fort débit d'eau, pour éliminer les impuretés, jusqu'à obtenir de l'eau claire.

En général, le temps de lavage est déterminé par l'exploitant. Si on injecte de l'air simultanément à un fort débit d'eau, les pertes de sable sont inévitables. Si on omet l'étape de rinçage, on risque une percolation des particules dans le matériau filtrant lors de la re-

mise en marche. Le surpresseur d'air et le groupe électro-pompe sont dimensionnés sur les bases d'un débit d'air de l'ordre de 60 $m^3.h^{-1}$ et un débit d'eau de 20 $m^3.h^{-1}$ par m^2 de surface de filtre.

Après beaucoup de lavages, le sable a tendance à se stratifier. Les grains les plus fins restent en surface. Les impuretés sont alors arrêtées par la couche supérieure qui est très rapidement colmatée. Pour éviter ce problème, on préconise un bicouche de type anthracite sur sable. Les grains du premier matériau, plus légers et de taille supérieure, demeurent en surface. En effet, la différence de masse volumique permet le maintien du classement des matériaux. De plus, le pourcentage de vide étant important, la capacité de rétention est augmentée. Les petites particules traversent facilement la couche d'anthracite qui arrête celles d'un diamètre important. La perte de charge d'un filtre est ralentie et l'homogénéité du colmatage est meilleure à l'intérieur de la masse filtrante. La procédure de lavage de tel filtre est légèrement modifiée par rapport à celle décrite précédemment.

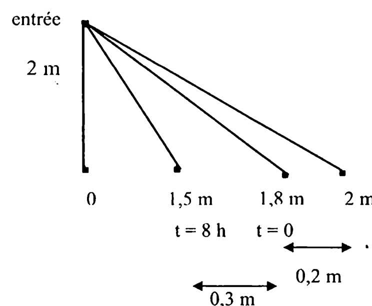
4- CONTROLE - REGULATION DES FILTRES

4.1- Filtres à débit constant et à encrassement

Ce système est simple. On compense la perte de charge due à l'encrassement par une hauteur variable d'eau sur le filtre. L'élévation du niveau est comprise entre 1,5 et 2 m. Il faut toujours avoir un débit constant pour avoir une charge superficielle stable. Ce procédé est surtout répandu pour les filtres neutralisants de type neutralite.

4.2- Filtres à débit constant et à compensation de colmatage

Le niveau d'eau reste constant quelque soit la perte de charge. Cela nécessite une régulation qui en crée une en sortie de filtre. Supposons que 1,8 m de charge hydraulique soit nécessaire pour la filtration. On trace le graphe représentant les pertes de charge en fonction du temps.



On a donc :
- à t = 0 h, J = 0,2 m due au matériau.
- à t = 8 h, J = 0,3 m due à l'encrassement.

La première solution a été évoquée au point 4.1. Il suffit d'augmenter le niveau d'eau sur le filtre de 0,3 m afin de compenser la perte de charge. On peut également mettre en place une perte de charge artificielle égale à 0,8 m en sortie de filtre.

On a donc :

- à t = 0 h J_{sortie} = 0,8 m $J_{encrassement}$ = 0 m charge = 1,8 m
- à t = 8 h J_{sortie} = 0,5 m $J_{encrassement}$ = 0,3 m charge = 1,8 m

Au fur et à mesure de la filtration, on réduit la perte de charge artificielle en sortie pour contrebalancer $J_{encrassement}$. On a l'égalité $J_{initialesortie} = J_{sortie\ temps\ t} + J_{encrassement}$ = 0,8 m. La charge hydraulique indispensable à la filtration et le débit admis sont constants.

Pour créer la perte de charge artificielle, on met en place un siphon dans lequel on injecte de l'air grâce à une boîte de partialisation et un siphon. La boîte introduit l'air au sommet du siphon.

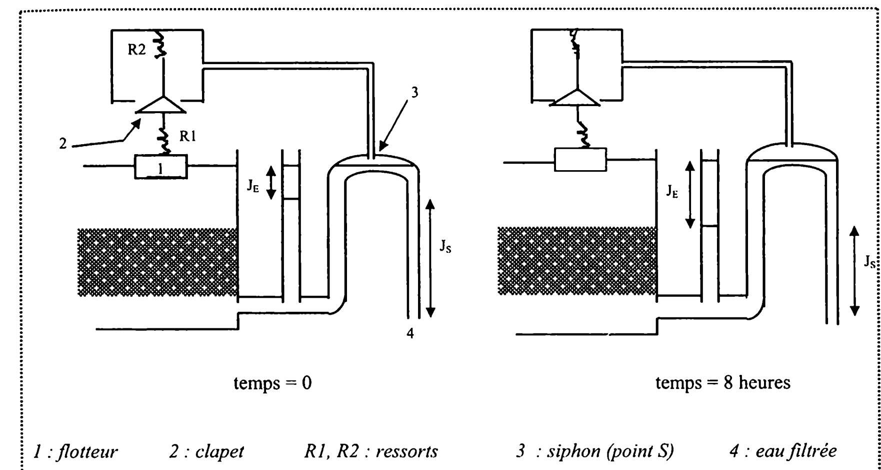


***Figure 4-** Représentation de la régulation d'un filtre par boîte de partialisation.*

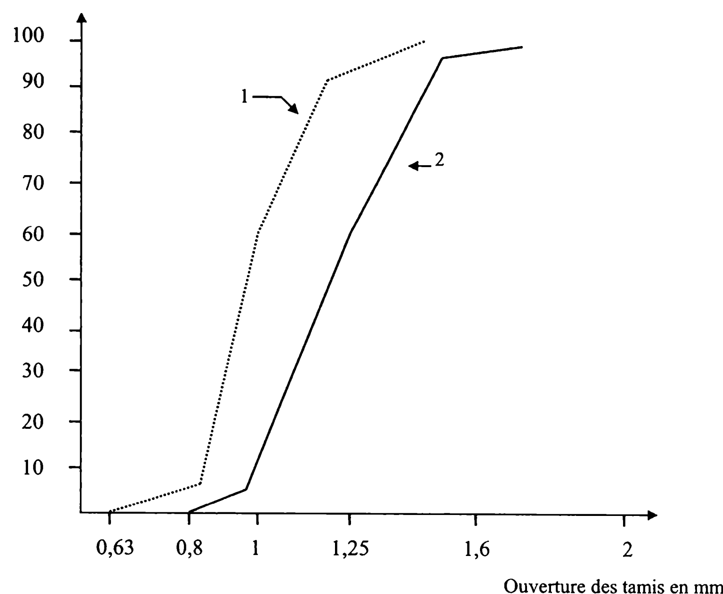
- *à t = 0* *Un débit d'air est présent au niveau S grâce au réglage du clapet. Cet air réduit la section du tuyau. On crée une perte de charge notée J_{sortie}.*

- *à t = 8 h* *L'encrassement provoque une perte de charge. Le débit du siphon diminue. La pression en S chute et par conséquence au point C. Pour compenser, le niveau d'eau sur le filtre monte. Le clapet s'élève et donc moins d'air pénètre. Le débit d'air en S diminue. J_{sortie} est réduite. Le débit du siphon revient à sa valeur initiale.*

Le rétrolavage est déclenché lorsque $J_{sortie\ temps\ t}$ est nulle. Ce système est repris par OTV dans les déversoirs sous-vide partiel et par DEGREMONT dans le procédé Neyrpic. Il existe également des régulateurs électroniques de type Varibar. La qualité de filtration est appréciée par la mesure des abattements des MES, des matières organiques et de la turbidité.

EXERCICES

3.1 Soient les courbes granulométriques suivantes :



- Déterminer les caractéristiques granulométriques des deux matériaux 1 et 2 dont le fournisseur a précisé les dimensions suivantes : sable 1 (0,82 à 1,2) et sable 2 (1 à 1,4).

Les caractéristiques à déterminer sur un matériau granulaire sont les tailles effectives TE 10 et TE 60, qui correspondent à l'ouverture du tamis qui laisse passer respectivement 10 % et 60 % du matériau. On calcule alors le coefficient d'uniformité CU.

On a donc sable 1 : - TE 10 = 0,83 mm et TE 60 = 0,98 mm

$$\text{avec CU} = \frac{\text{TE 60}}{\text{TE 10}} = \frac{0,98}{0,83} = 1,18$$

sable 2 : - TE 10 = 1 mm et TE 60 = 1,25 mm

$$\text{avec CU} = \frac{\text{TE 60}}{\text{TE 10}} = \frac{1,25}{1} = 1,25$$

Ces données sont compatibles avec les valeurs fournies par le fournisseur. De plus, le coefficient d'uniformité est dans la limite admissible.

3.2 Calculer la fréquence de lavage du filtre à sable dont les caractéristiques sont données ci-après :
- Q_{EB} = 200m^3.h^{-1} - vitesse de filtration = 5 m.h^{-1} - porosité = 55 %
- hauteur sable = 1,8 m - % vide disponible = 25 %
- MES eau décantée = 20 mg.L^{-1} - capacité de rétention en MES = 1,325 kg.m^{-3}

Le volume de matériau est égal à $S \times h = \frac{Q}{V} \times h = \frac{200}{5} \times 1,8 = 72 \text{ m}^3$

donc la capacité totale de rétention du filtre est égale à 1,325 x volume = 1,325 x 72 = 95,4 kg MES

On a flux MES arrivant sur filtre = Q_{EB} x MES eau décantée = 200 x 0,02 = 4 kg de MES .h^{-1}

La fréquence de lavage est égale à capacité rétention /flux MES = $\frac{95,4}{4}$ = 23,84 heures soit un jour

---

3.3 Calculer la capacité de rétention d'un filtre à sable.
Données : - volume vide disponible = 25 % - porosité = 45 % - S = 40 m^2
- h = 1,2 m - [MES] retenue = 3 g.L^{-1}

On a le volume disponible à (volume total x porosité x % disponible) = S x h x 0,45 x 0,25 = 5,4 m^3

Donc la capacité totale de rétention = volume disponible x [MES]retenue = 5,4 x 3 = 16,2 kg MES.

3.4 Une analyse granulométrique réalisée sur un matériau de filtration donne les résultats suivants :

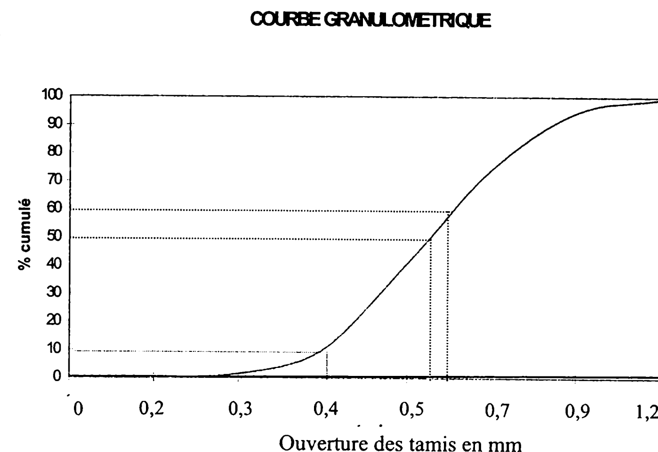
Ouverture tamis en mm	0,315	0,315 à 0,4	0,4 à 0,5	0,5 à 0,63	0,63 à 0,8	0,8 à 1,00	1,00 à 1,25	> 1,25
% non cumulés en masse des tamisats	0,2	1,3	8,5	30,8	33,3	20,4	4,9	0,6

- Tracer la courbe granulométrique de ce matériau.
- Déterminer la taille effective et le coefficient d'uniformité.

Il faut d'abord calculer le pourcentage cumulé en masse des tamisats passant par le tamis en fonction de son ouverture.

Ouverture	0,315	0,315 à 0,4	0,40 à 0,5	0,50 à 0,63	0,63 à 0,8	0,80 à 1,00	1,00 à 1,25	> 1,25
% cumulé	0,2	1,5	10	40,8	74,1	94,5	99,4	100

On peut tracer la courbe granulométrique du pourcentage cumulé des tamisats en fonction de l'ouverture des tamis en mm.



On a les valeurs des différents paramètres

- ⇒ TE 10 = 0,4 mm
- ⇒ Diamètre moyen déterminé à 50 % = 0,56 mm
- ⇒ TE 60 = 0,62 mm
- ⇒ Coefficient d'uniformité CU = $\frac{TE60}{TE10} = \frac{0,62}{0,4} = 1,55$

En conclusion, la valeur du coefficient d'uniformité dépassant 1,35, on peut dire que ce matériau de filtration n'est pas conforme.

3.5 Un filtre bicouche est constitué par la superposition de 2 matériaux dont les caractéristiques sont précisées ci-dessous.

Matériau 1 : sable - ε = 42 % - densité = 2,6 - % vide disponible = 22 %
Matériau 2 : anthracite - ε = 55 % - densité = 1,5 - % vide disponible = 30 %
Hauteur totale matériaux = 1,8 m - surface filtre = 50 m^2 - Q_{EB} = 200 $m^3.h^{-1}$
[MES] eau décantée = 5 $mg.L^{-1}$ - fréquence de lavage = 11 heures

- Calculer h_1 et h_2, les hauteurs respectives des deux matériaux.

On pose capacité totale du filtre notée C_T est égale à capacité sable + capacité anthracite = C_1 + C_2.

Avec $C_1 = S \times h_1 \times \varepsilon_1 \times$ % vide disponible $= S \times h_1 \times \varepsilon_1 \times 0,22$
$C_2 = S \times h_1 \times \varepsilon_2 \times$ % vide disponible $= S \times h_2 \times \varepsilon_2 \times 0,30$

On peut poser le système d'équations suivant : $C_T = S\,(0,22\ h_1\varepsilon_1 + 0,3\ h_2\varepsilon_2)$; $h_T = h_1 + h_2$

La capacité totale C_T est égale à fréquence lavage x flux MES eau décantée (1)

(1) ⇒ C_T = fréquence x Q_{EB} x [MES] eau décantée = 11 x 200 x 0,005 = 11 kg MES

On a donc $C_T = S\,(0,22\ h_1\varepsilon_1 + 0,3\ h_2\varepsilon_2) \Rightarrow S(0,22\ h_1\varepsilon_1 + 0,3\ h_2\varepsilon_2) = 11$ avec $h_2 = 1,8 - h_1$

donc ⇒ $(0,22\ h_1\varepsilon_1 + 0,3\ h_2\varepsilon_2) = 0,22$
⇒ $0,0924\ h_1 + (1,8 - h_1)\ 0,165 = 0,22$

La résolution donne la valeur h_1 égale à 1,06 m et h_2 de 0,74 m.

3.6 Les données du fabricant d'un sable sont (4,5 / 14,5). Un essai de détermination de la granulométrie donne TE60 = 0,61 et TE10 = 0,46.

- Conclure sur la conformité du matériau.

L'étude granulométrique précise les données ⇒ Taille effective = TE 10 = 0,46
⇒ Coefficient d'uniformité = CU = $\frac{TE60}{TE10} = \frac{0,61}{0,46} = 1,32$

La taille effective TE10 est conforme car la valeur est de $\frac{TE10}{\text{Taille grain le + fin}} = \frac{0,46}{0,45} = 2,2$ % de plus que la valeur annoncée. La tolérance est de 5% en plus et aucune si TE 10 < taille grain le plus fin.

Le coefficient d'uniformité CU est conforme car la valeur limite admissible est de l'ordre de 1,3 à 1,35.

3.7 Une usine de potabilisation présente une étape de préfiltration sur sable. On note la présence de 3 préfiltres de surface unitaire de 167 m^2 et dont la vitesse de filtration maximale est de 8 $m.h^{-1}$. L'intervalle de lavage est de 8 heures. Le débit d'eau à traiter est 60000 $m^3.j^{-1}$ dont seuls 80 % se répartissent sur les préfiltres.

- Calculer les besoins en eau pour le lavage d'un préfiltre sur 24 heures.
- Calculer le rapport entre l'eau consommée par les lavages des préfiltres et celle préfiltrée par jour.

La procédure de lavage est précisée ci-dessous.

- Détassage : 6 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ pendant 2 mn
- Lavage air et eau = 10 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ pendant 12 mn
- Rinçage eau = 20 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ pendant 14 mn

(Extraits modifiés BTS Métiers eau 2002)

Calcul des besoins en eau pour lavage

On a Besoins = Qeau. Temps. Surface filtre pour l'intégralité des différentes phases de la séquence de lavage, soit : détassage ; lavage ; rinçage.

$$\Rightarrow \text{Besoins} = (60.\frac{2}{60}167) + (10.\frac{12}{60}167) + (20.\frac{14}{60}167) = 1147 \text{ m}^3$$

Or, on a fréquence de lavage = 3 fois par jour ⇒ Besoins = 3.1147 = 3441 m^3 pour un préfiltre

Calcul rapport eau consommée – eau préfiltrée

Le débit d'eau préfiltrée est de 40% du débit total soit 0,8.60000 = 48000 $m^3.j^{-1}$

En conséquence, on a $$\frac{\text{eau consommée}}{\text{eau préfiltrée}} = \frac{3.3441}{48000} = \frac{10323}{48000} = 21{,}5\ \%$$

Chapitre IV

DESINFECTION

La désinfection est un traitement visant à éliminer les micro-organismes pathogènes, bactéries, virus et parasites ainsi que la majorité des germes banals moins résistants. C'est le moyen de fournir une eau bactériologiquement potable, tout en y maintenant un pouvoir désinfectant suffisamment élevé pour éviter les reviviscences bactériennes dans les réseaux de distribution. L'eau potable, suivant les normes, contient toujours quelques germes banals, alors qu'une eau stérile n'en contient aucun. La désinfection est une post-oxydation. En eau potable, elle est assurée par des oxydants chimiques tels que le dichlore Cl_2, le dioxyde de chlore ClO_2, l'ozone O_3 et dans un certain nombre de cas par un procédé physique comme le rayonnement UV. La désinfection des eaux résiduaires est obligatoire dans certaines zones de baignade ou de conchyliculture.

1 - PRINCIPES

1.1 - Les micro-organismes

Les agents pathogènes transmis par voie hydrique sont de trois types: les bactéries, les virus et les parasites. On recherche les GTCF, c'est à dire les germes témoins de contamination fécale non pathogènes, mais qui sont la preuve d'une pollution fécale. La relation entre le germe témoin et les risques d'apparition d'infection doivent être scientifiquement établis et son origine fécale certaine. Il n'est pas pathogène. Il résiste au milieu hydrique, mais est incapable de s'y reproduire. Enfin, son identification doit être rapide et aisée. Les coliformes, streptocoques et salmonelles constituent les GTCF.

La disparition de ces germes par désinfection n'est pas nécessairement synonyme du zéro risque sanitaire. Le choix doit se porter sur un GID ou germe indicateur de désinfection plus résistant que les pathogènes. Les bactériophages et les spores bactériennes remplissent cette condition.
Au départ de l'usine, une très faible flore bactérienne est mesurée par les techniques classiques. En réalité, il existe un nombre important de bactéries ''blessées'' ou ''stressées'' par le désinfectant capables de régénération qui peuvent se déposer au niveau des canalisations afin de former un biofilm ou un nid microbien dans le réseau. L'objectif zéro micro-organismes en sortie de filière est tout à fait illusoire.

1.2 - Loi de Chick

Chick a établi une relation empirique qui quantifie le nombre de micro-organismes survivants au temps t en présence d'une concentration C d'un désinfectant.

L'équation s'établit comme suit : $\frac{dN}{dt} = -kN$ avec k constante de réaction égal à $k = \Lambda C^n$.

En intégrant, on obtient $\ln\frac{N_t}{N_0} = -\Lambda C^n t$ avec $C^n t = -\frac{1}{\Lambda}\ln\frac{N_t}{N_0}$.

avec - N_0 : nombre de micro-organismes à t = 0.
- Λ : coefficient spécifique de létalité.
- n : coefficient de dilution.

Le coefficient Λ caractérise la sensibilité d'un micro-organisme précis en présence du désinfectant étudié. Le coefficient n est une constante qui caractérise un désinfectant donné. Le produit $C^n t$ caractérise l'efficacité du désinfectant en fonction d'un temps de contact. Le résultat d'une désinfection est le même pour les couples concentration - temps de contact de l'ordre (3 $mg.L^{-1}$, 5 mn) et (5 $mg.L^{-1}$, 3 mn) pour un Ct égal à 15 $mg.L^{-1}$.min. On voit que la valeur du coefficient de dilution n a une importance essentielle. En effet, dans le cas précédent, n égal 1. Les temps de contact et concentration ont la même importance. Par contre, si n est supérieur à 1, le temps de contact est plus important que la concentration et le contraire dans le cas inverse.

Une désinfection efficace doit respecter la valeur Ct préconisée pour chaque type de micro-organisme. On s'aperçoit que si le temps de contact n'est pas suffisant, la simple augmentation de concentration de l'oxydant peut ne pas suffire. Néanmoins, les consignes pratiques de la désinfection des eaux de consommation tiennent compte de ce facteur. En conséquence, on négligera le coefficient n dans la suite de l'exposé. Un désinfectant est d'autant plus efficace que son Ct est faible.

1.3 - Mode d'action des désinfectants

L'action d'un désinfectant chimique ou physique varie suivant de nombreux paramètres. Le spectre d'activité et la solubilité du produit sont essentiels. Le pH influence l'efficacité de l'élément chlore. En effet, le pourcentage de la forme réellement bactéricide évolue suivant l'acidité du milieu. Les matières organiques consomment l'oxydant avant que celui-ci n'ait agi sur les micro-organismes. La résistance de ceux-ci est primordiale. Une bactérie peut être sensible ou résistante et peut éventuellement développer des formes de résistance comme les spores. La température peut faire augmenter ou baisser la réactivité d'un oxydant. Dans le cas du couple *Giardia* - O_3, une hausse de 10 °C fait diminuer la valeur du Ct nécessaire de moitié.

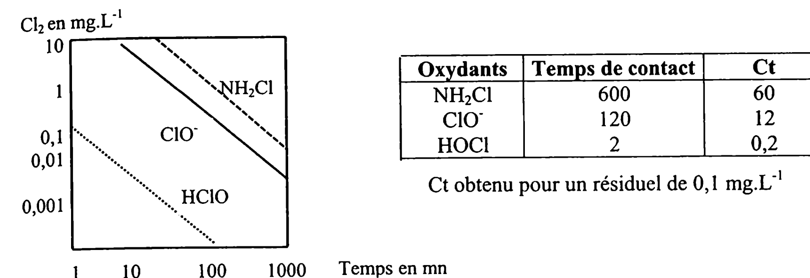
Seul l'ozone possède une forte activité virulicide. Il oxyde directement ou par radicaux libres les protéines de l'enveloppe et de la capside dont la perméabilité augmente brutalement. L'oxydation de l'acide nucléique est alors possible. Les cibles de la structure bactérienne sont la membrane cytoplasmique, les enzymes respiratoires associées et l'ADN. L'augmentation de la perméabilité membranaire provoque une fuite d'ions responsable d'une chute de la pression osmotique qui entraîne la lyse bactérienne. Les oxydants chimiques classiques couramment utilisés tels que le dichlore, le bioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium sont efficaces.

Les mécanismes de l'inactivation des protozoaires sont mal connus. Néanmoins, la rupture membranaire semble être en cause. L'éradication des kystes de protozoaires est très problématique. Le Cl_2 et le ClO_2 sont quasiment inefficaces pour des valeurs moyennes de Ct respectives de 300 et 13 $mg.L^{-1}$.mn. Seul l'ozone avec un Ct de l'ordre de 2 $mg.L^{-1}$.mn a une action certaine.

La persistance d'un oxydant dans l'eau traitée ou rémanence, est la garantie de la limitation de la prolifération des micro-organismes dans le réseau de distribution. L'ozone ne possède pas cette qualité.

1.4 - Pouvoir désinfectant

L'efficacité d'un oxydant est déterminée par la relation temps - dose pour inactiver 99 % d'une souche référence. Les bactéries sont référencées par rapport à *Escherichia coli*, les virus par le Poliovirus et les protozoaires parasites par les kystes de *Giardia*. Le graphe ci - dessous représente l'étude des oxydants chlorés sur *Escherichia coli*.



Oxydants	Temps de contact	Ct
NH_2Cl	600	60
ClO^-	120	12
HOCl	2	0,2

Ct obtenu pour un résiduel de 0,1 $mg.L^{-1}$

***Figure 1**- Efficacité relative des différentes formes chimiques des désinfectants chlorés*

Un désinfectant est d'autant plus efficace que son Ct est faible. La forme acide hypochloreux du Cl_2 en solution dans l'eau est de loin la plus bactéricide. L'ion ClO^-, forme conjuguée suivant les valeurs du pH, est 60 fois moins efficace. Il faut savoir que ClO^- représente le chlore libre potentiel ou réserve de chlore actif. La monochloramine ne possède qu'un pouvoir désinfectant très relatif. En l'occurrence, NH_2Cl est 5 fois moins efficace que l'ion hypochlorite et 300 fois moins par rapport à l'acide hypochloreux

La température et la valeur du pH sont des facteurs essentiels dans les variations de la valeur du Ct en particulier dans le cas de l'élément chlore.

	t = 10°C	t = 20°C
pH 6 à 9	3	1
pH 10	22	11

***Tableau 1**- Valeurs du Ct de l'élément chlore en fonction du pH et de la température pour 2 log d'abattement du poliovirus*

L'efficacité des oxydants, donnée par les valeurs du Ct suivant le type de micro-organismes est précisé dans le tableau ci-dessous.

Micro-organismes	OHCl	NH_2Cl	ClO_2	O_3
Escherichia coli	0,034 - 0,05	95 - 180	0,4 - 0,75	0,02
Poliovirus	1,1 - 2,5	770 - 3740	0,2 - 6,7	0,1 - 0,2
Kystes *Giardia muris*	30 - 630	1400	7,2 - 18,5	1,8 - 2

***Tableau 2**- Valeurs du produit Ct en fonction du micro-organisme*
Ces mesures confirment l'efficacité de l'acide hypochloreux et du dioxyde de chlore sur les formes bactériennes. L'action de ces composés est limitée sur les virus et très faible sur les protozoaires.

Le dichlore et le dioxyde de chlore ont un spectre d'activité et une efficacité comparables. Etant donné les valeurs Ct, l'ozone est le désinfectant le plus puissant. Sa mise en oeuvre au sein d'une filière de traitement est une garantie sur la qualité bactériologique d'une eau, même en ce qui concerne les formes les plus résistantes comme les virus et les

parasites. La monochloramine, non utilisée en France, est plusieurs fois moins puissante que l'ozone. Son emploi ne paraît pas indispensable. A partir de ces résultats, les conditions pratiques de la désinfection des eaux potables ont pu être définies.

Une notion essentielle pour optimiser le respect du Ct est le t_{10} qui est le temps au terme duquel 10 % de l'eau entrant dans le réacteur en sont sortis c'est-à-dire que 90 % de l'eau sont restés dans la cuve de contact (contacteur). On note le temps de séjour hydraulique τ.. Le calcul du volume des cuves de contact en utilisant exclusivement τ ne suffit pas pour optimiser le Ct. Il faut considérer le rapport $\frac{t_{10}}{\tau}$ qui représente la fraction de l'eau la moins traitée. La valeur de ce ratio dépend étroitement de l'hydraulicité du bassin de contact soit de 0,1 à 0,2 pour une citerne simple et de 0,5 à 0,7 pour un réacteur optimisé.

En ce qui concerne les eaux résiduaires urbaines, la concentration en GTCF pour 100 mL d'effluent entrant s'établit entre 10^7-10^9 de coliformes totaux, 10^6-10^8 de coliformes fécaux et 10^4-10^7 de streptocoques. Les différents traitements d'une filière classique permettent un abattement bactérien sans avoir recours à un désinfectant. Le tableau donne les abattements en Ulog.

Décantation primaire	Coagulation pH 7	Coagulation pH 11,5	Boues activées	Lit bactérien	Lagunage
< 1	< 1,5	4 à 6	1 à 2	1	2 à 4

***Tableau 3**- Abattement bactérien en fonction des procédés en eau usée (en Ulog)*

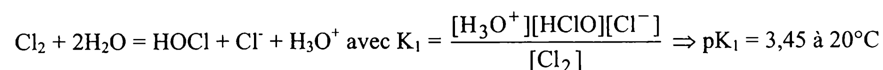
Les eaux clarifiées présentent alors une concentration de 10^4-10^8 de GTCF. En conséquence, les zones de baignade ou de conchyliculture exigent une désinfection. Dans la plupart des cas, on met en place une chloration puis une réduction du chlore. Les installations de désinfection aux UV prouvent également toute leur efficacité.

2 - CHLORE ET DERIVES

2.1 - Chimie du chlore

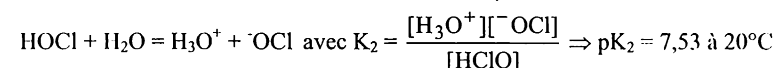
En 1774, Carl Scheele faisant réagir de l'HCl sur du bioxyde de manganèse (MnO_2) a découvert le dichlore. Davy (1778-1829), chimiste anglais démontra la nature élémentaire de ce gaz et l'appela chlorine. En 1787, Berthollet observa que ce gaz se dissout dans la potasse en donnant une solution douée de propriétés blanchissantes. A Javel, village près de Paris, une usine chimique, la compagnie de Javel, utilisa de la soude à la place de la potasse : l'eau de javel à base d'hypochlorite de sodium était née. Balard (1802-1876) découvrit l'acide hypochloreux noté OHCl qui se présente sous forme de gaz dissous dans l'eau. La place de l'élément chlore n'a jamais diminué depuis cette époque.

Le dichlore est un gaz jaune-vert. Il fait partie de la famille des halogènes comme le dibrome, le diiode et le difluor. Son introduction dans l'eau conduit à sa dismutation suivant la réaction:



$$Cl_2 + 2H_2O = HOCl + Cl^- + H_3O^+ \text{ avec } K_1 = \frac{[H_3O^+][HClO][Cl^-]}{[Cl_2]} \Rightarrow pK_1 = 3{,}45 \text{ à } 20°C$$

L'acide hypochloreux peut se dissocier et donner l'ion hypochlorite ^-OCl.



$$HOCl + H_2O = H_3O^+ + {}^-OCl \text{ avec } K_2 = \frac{[H_3O^+][^-OCl]}{[HClO]} \Rightarrow pK_2 = 7{,}53 \text{ à } 20°C$$

Ces expressions des constantes d'équilibre permettent d'étudier la répartition des différentes formes de l'élément chlore dans l'eau, à savoir les pourcentages respectifs entre Cl_2, HOCl et ^-OCl suivant le pH du milieu.
Les différentes formes de l'élément chlore sont déterminées en fonction du pH à 20°C et sont répertoriées dans le tableau 2.

	pH = 2	pH = 3,45 (pK_1)	pH = 6	pH = 7,5 (pK_2)	pH = 10
[Cl_2]	100 %	50 %	0 %	-	-
[HOCl]	0 %	50 %	100 %	50 %	0 %
[ClO^-]	-	-	0 %	50 %	100 %

***Tableau 4**- Pourcentages respectifs des formes [Cl_2], [HOCl] et [ClO^-] en fonction du pH*

Les dispositions du décret 2001-1220 donnent comme valeurs de pH à respecter en distribution une fourchette de 6,5 à 9. L'élément chlore est alors respectivement sous forme à 100 % d'HOCl et sous forme de réserve de chlore (chlore libre potentiel) à hauteur de 96 %. En conclusion, à une valeur de pH égale à 9, l'acide hypochloreux est quasiment absent. Une correction de l'eau peut être rendue nécessaire. En deçà d'une valeur de pH de 4, le chlore est sous forme gazeuse. Il ne faut jamais acidifier une solution d'eau de Javel.

En tenant de toutes les formes de chlore présentes en solution, on a dû définir les notions de chlore total, de chlore résiduel libre et combiné. Le chlore résiduel libre représente la somme des concentrations des espèces Cl_2, OHCl et ClO^-. Le chlore combiné est formé par les chloramines minérales et organiques. Le chlore résiduel total est la somme du chlore libre et combiné. Ce phénomène est étudié dans le chapitre élimination de l'azote. Quelque soit la forme d'introduction du chlore dans l'eau, c'est le pH qui détermine la nature des espèces présentes en solution. C'est le paramètre crucial à surveiller.

Terme	Synonyme		Composés
Chlore libre	Chlore actif	Chlore libre actif	Chlore élémentaire (Cl_2) Acide hypochloreux (OHCl)
		Chlore libre potentiel	Hypochlorite (ClO^-)
Chlore total	Chlore résiduel actif		Cl_2 + OHCl + ClO^- Chloramines

***Tableau 5**- Panorama des formes de l'élément chlore*

Suivant les valeurs de pH, les réactions chimiques de l'élément chlore mises en jeu sont différentes, à savoir :

pH acide	$HOCl + H_3O^+ + Cl^- = Cl_2 + 2H_2O$
pH neutre	$Cl_2 + 2H_2O = HOCl + Cl^- + H_3O^+$
pH basique	$HOCl + OH^- = {}^-OCl + H_2O$

***Tableau 6**- Réactions de l'élément chlore selon le pH*

En raison de la variabilité de ces formes, le mécanisme d'action de l'élément chlore (ou de l'eau de Javel pour simplifier) sur les substances organiques ou minérales est différent.

pH < 5	Agit par chloration en raison de la présence de chlore élémentaire Cl_2 et d'acide hypochloreux (OHCl)
pH > 5	Agit par oxydation avec libération d'O_2 en raison de l'existence du couple HOCl / $^-$OCl

***Tableau** 7 : Mode d'action de l'élément chlore sur les molécules organiques/minérales selon le pH*

L'action du chlore sur les composés minéraux sont reportés dans le tableau 7. On se place à un pH réactionnel supérieur à 5. Il s'agit de réactions d'oxydo-réduction classiques. On note la possibilité d'utiliser le chlore pour l'élimination des micropolluants minéraux. Néanmoins, cet oxydant n'est jamais utilisé dans la déferrisation, ni dans la démanganisation. L'oxydation des nitrites en nitrates permet d'envisager la mise en place d'une chloration comme sécurité à un procédé de nitrification biologique. L'étude complète de l'élimination de l'ammonium est traité dans le chapitre consacré à cet élément.

Il existe trois modes d'action de l'élément chlore sur les molécules organiques. On peut citer l'oxydation des fonctions réductrices ou réduites, l'addition sur des liaisons insaturées et des substitutions électrophiles. Le cas n°1 est symbolisé par l'oxydation des alcools primaires R-CH_2OH en aldéhyde R-CHO, puis en acide carboxylique R-COOH. Les alcools secondaires R-CHOH-R' donnent une cétone R-CO-R'. L'addition sur les doubles liaisons présente les caractères d'une réaction en deux étapes. La première consiste en une attaque électrophile sur les électrons Π ce qui provoque la rupture hétérolytique de la molécule d'oxydant en un fragment cationique et un autre anionique. Le premier se fixe sur un des carbones en utilisant le doublet Π. La partie anionique se lie ensuite, grâce au doublet libre de l'autre carbone. Le cas n°3 permet d'interpréter la formation des chloramines et des organochlorés.

Le dichlore est un agent de chloration. Les substances humiques possèdent des fonctions méthyl-cétones qui réagissent fortement en présence de dichlore. La substitution conduit à un dérivé trihalogéné de formule type R-CO-CCl_3. Celui-ci subit une réaction de coupure en haloforme (chloroforme, bromoforme) et sel de l'acide R-COOH. Il faut noter que le schéma réactionnel est différent suivant le pH du milieu.

Le dichlore gazeux et l'eau de Javel contiennent des impuretés du type acide hypobromeux OHBr. Ce composé se dissocie en solution pour donner l'ion hypobromite. L'acide OHBr présente la même réactivité vis à vis des molécules organiques que l'acide OHCl. L'utilisation de toute forme de chlore provoque l'apparition de multiples sous-produits de désinfection de type organochlorés et organobromés. Environ 1000 molécules ont été identifiées. Elles présentent un certain potentiel cancérigène. Ces problèmes sont traités dans le chapitre Place de l'oxydation.

La demande en chlore d'un effluent de station d'épuration est très élevée. En effet, les fortes concentrations de composés réducteurs, organiques et azotés le consomment totalement. La désinfection ne se fait donc pas par le chlore résiduel libre, mais par le chlore combiné. Les chloramines minérales et organiques, issues de la réaction du dichlore sur l'élément azote, possèdent un pouvoir germicide 50 fois plus faible que l'acide OHCl. La formation d'organochlorés, et en particulier d'haloformes, est très forte. La toxicité du dichlore et des sous-produits est réelle pour le milieu récepteur. La mise en place d'une déchloration au sulfite de sodium Na_2SO_3 ou à l'anhydride sulfureux SO_2 est nécessaire.

2.2 - Conditionnement -Mise en oeuvre

L'eau de Javel est définie par son degré chlorométrique. Une solution à 1°chlorométrique libère un litre de chlore gazeux par litre, soit 44,64 mmol ou 3,17 $g.L^{-1}$. Les solutions commerciales grand public sont l'eau de Javel et le concentré de Javel respectivement à 2,6 % et 9,6 % de chlore actif. Des solutions industrielles existent et présentent des concentrations à partir de 25%. Au sens de la directive 1999/45/CE, l'eau de Javel n'est pas une préparation dangereuse tandis que le concentré est classé irritant.

Elle peut être livrée par containers, doit être stockée dans des cuves plastiques à l'intérieur d'un cuvelage étanche de rétention et à l'abri de la lumière. En effet, les rayons UV décomposent rapidement l'élément chlore. Dans ces conditions, la perte de degré chlorométrique est d'environ 2 à 4 % par mois. Les cinétiques de décomposition sont d'autant plus élevées que les concentrations sont importantes. La réaction chimique globale mise en jeu est la suivante : $3ClO^- = ClO_3^- + 2\ Cl^-$.

Une faible teneur en ions Cl^- assure une meilleure stabilité. Il faut noter que l'acide HOCl est particulièrement instable. Une forte concentration en soude libre (mais inférieure à 1 %) permet de stabiliser l'eau de Javel en maintenant une teneur quasi nulle en HOCl par un pH élevé et en protégeant la solution d'eau de Javel contre le CO_2 de l'air, dissous dans l'eau, qui ferait baisser le pH jusqu'à la formation d'HOCl. En outre, pour éviter la formation d'ions chlorate ClO_3^-, une dilution au demi est recommandée.

L'injection de l'eau de Javel se réalise par pompe doseuse. Par suite du dégazage du chlore, des évents sont à prévoir sur les conduites d'aspiration et de refoulement. Une tenue de manutention comprenant lunettes de protection, bottes de caoutchouc et gants est indispensable car le produit est corrosif.

Le chlore gazeux est stocké dans des bouteilles de 30 à 50 kg ou des tanks de 500 à 1000 kg, à l'état liquide sous une pression de 5 bars. La pression à l'intérieur du récipient ne dépend que de la température. Elle correspond à la pression de vaporisation du Cl_2 à température ambiante. Sa valeur passe de 6 à 8 bars respectivement pour 20 et 30°C. Les bouteilles possèdent une pastille-fusible en plomb qui fond à 80°C, ce qui correspond à une pression de 30 bars. Sa distribution est assurée par chloromètre de sécurité.

Le Cl_2 gaz est vésicant, irritant et suffocant. Il se maintient au ras du sol car sa densité est deux fois et demi celle de l'air. En cas d'inhalations de fortes doses, il entraîne la mort immédiate par arrêt respiratoire. Sa manutention nécessite un masque respiratoire autonome. Un local spécialement aménagé est obligatoire. Il doit comporter une extraction d'air et une tour de neutralisation des vapeurs de chlore à l'aide de soude et d'hyposulfite de sodium. La présence de détecteurs de fuite est obligatoire.

En eau potable, la mise en oeuvre du Cl_2 ou de NaOCl nécessite le respect du Ct. Le volume des bassins ou réservoirs de storage doit tenir compte du temps de contact. Le résiduel de chlore est à doser en sortie.

En ce qui concerne les eaux usées, on distingue un bassin de mélange et un bassin de contact. Le premier permet la répartition de l'oxydant dans l'ensemble du liquide. Le temps de séjour est de 10 secondes pour éviter la formation d'organochlorés. L'hydraulique doit éviter tout court-circuit. Les dispositifs mis en oeuvre sont, soit un agitateur accompagné d'un diffuseur de désinfectant, soit une chute hydraulique, ou enfin une injection d'eau de Javel dans une canalisation où l'effluent à traiter circule en régime tur-

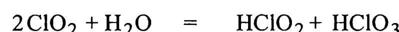
bulent. Le temps de séjour dans le bassin de contact est de 30 minutes et le résiduel de chlore de 1 à 2 $mg.L^{-1}$. Un rapport de la longueur sur la largeur supérieur à 60 est préconisé pour permettre un flux piston. La dose létale est de 0,2 $mg.L^{-1}$ pour un temps de contact de 96 heures pour les poissons. Le danger est réel à partir d'une valeur de 0,06 $mg.L^{-1}$. Cette limite est à vérifier après dilution au niveau du point de rejet pour envisager la mise en place d'une déchloration.

3 - DIOXYDE DE CHLORE

3.1 - Aspects chimiques

En 1815, Davy découvrit un gaz obtenu par action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorate de potassium, le dioxyde de chlore. Ce gaz orange de formule ClO_2 est deux fois et demi plus dense que l'air. Il est toxique et devient explosif si sa concentration dépasse les 10 %. Il est très soluble dans l'eau.
Sa formule développée est : $O \doteq Cl = O \longleftrightarrow O = Cl \doteq O$

Le dioxyde de chlore est un radical stable, mais très réactif. La réaction de sa mise en solution dans l'eau s'écrit :



$$2ClO_2 + H_2O \quad = \quad HClO_2 + HClO_3$$

En milieu basique, ClO_2 se dismute en donnant un chlorite ClO_2^- et un chlorate ClO_3^- :



$$2ClO_2 + 2OH^- \quad = \quad ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

Ces composés sont problématiques. Ils ont été reconnus comme potentiellement cancérigènes. Ils peuvent apparaître lors de la préparation du dioxyde de chlore en cas de mauvais dosage, mais également lors de l'utilisation de l'oxydant pour la désinfection par réaction sur les matières organiques.

Le dioxyde de chlore réagit sur les composés minéraux par oxydoréduction. On a alors formation de chlorites. C'est le cas des réactions avec Fe^{2+}, Mn^{2+}et NO_2^-. Une préoxydation au dioxyde de chlore, en vue d'éliminer les micropolluants minéraux, est rarement rencontrée sauf cas particulier. Par contre, cet oxydant n'a aucune action sur les ions ammonium.

Le ClO_2 a une réactivité limitée sur les composés organiques. Seuls sont concernés les phénols, les amines secondaires R-NH-R', tertiaires R_2-N-R' et les organosoufrés du type amino-acide. Les fonctions aldéhydes CHO et cétones CO ne sont pas attaquées. Contrairement au chlore, les groupements méthylcétones des acides humiques, ne subissent pas la réaction haloforme. En conséquence, il ne se forme qu'un très faible pourcentage d'organochlorés. Le dioxyde de chlore n'est pas un agent de chloration. De plus, dans la configuration d'une préoxydation au ClO_2, on observe un abattement important du potentiel de formation des organochlorés et des trihalogénométhanes. Par contre, il y a formation de chlorite ClO_2^- par réaction sur les matières organiques à hauteur de 70 % du ClO_2 consommé. De plus, cet ion est oxydé en chlorate ClO_3^- si la désinfection finale se réalise avec du chlore. Or, la législation impose la limite de 1 $mg.L^{-1}$ pour la somme des espèces $ClO_2 + ClO_2^- + ClO_3^-$. Cette contrainte est justifiée par le fait que ces molécules sont potentiellement cancérigènes.

L'utilisation du dioxyde de chlore en eau usée est très rare. Le temps de contact est de l'ordre de 15 à 20 minutes.

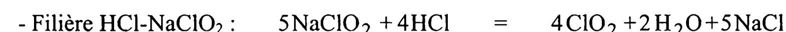
3.2 - Préparation

Le dioxyde de chlore est explosif si sa concentration dans l'air dépasse 10 %. Il ne peut donc être stocké et est préparé sur site avant utilisation immédiate. Deux procédés existent pour sa préparation. Environ 84 % des installations mettent en oeuvre l'action du chlore gazeux sur une solution de chlorite de sodium $NaClO_2$. Le reste du parc utilise la filière acide chlorhydrique HCl - Chlorite.

Pour une production équivalente de ClO_2, le deuxième procédé nécessite 2,5 fois plus de chlorite. Il est donc plus coûteux et réservé aux unités ne disposant pas d'un dépôt de chlore pour raisons de sécurité. On travaille généralement avec un grand excès d'acide chlorhydrique. En effet, il faut maintenir un pH inférieur à 4 pour éviter des réactions secondaires, qui donnent lieu à la formation de chlorate et de Cl_2 qui sont des produits parasites. Le chlorite est disponible en poudre ou en solution concentrée à 300 $g.L^{-1}$. Le rapport $\frac{ClO_2}{HCl}$ est égal à 0,54 $g.g^{-1}$ en théorie. En fait, on utilise 1,62 à 2,2 g HCl par gramme de ClO_2 formé.

La filière Cl_2 - $NaClO_2$ exige en théorie 0,52 g de gaz et de 1,34 g de chlorite. En pratique, la concentration en Cl_2 doit être comprise entre 3 et 4 $g.L^{-1}$ pour maintenir un pH de l'ordre de 1,6 afin d'obtenir une transformation quantitative des chlorites en dioxyde de chlore. Si la concentration en Cl_2 est insuffisante, la réaction est incomplète. On obtient au final un mélange de Cl_2,ClO_2^- et ClO_2. Pour éviter ce phénomène, on travaille avec une boucle d'enrichissement en chlore. Le dioxyde de chlore obtenu présente une concentration de 2 $g.L^{-1}$.

Les équations des réactions de préparation du ClO_2 sont les suivantes :



- Filière HCl-$NaClO_2$: $5NaClO_2 + 4HCl \quad = \quad 4ClO_2 + 2H_2O + 5NaCl$



- Filière Cl_2 - $NaClO_2$: $2NaClO_2 + Cl_2 \quad = \quad 2ClO_2 + 2NaCl$

Il est à noter que pour de très faibles quantités, les solutions de ClO_2 peuvent être préparées par un procédé allemand nommé le DK-DOX. Il s'agit de faire réagir du chlorite de sodium à 0,3 % sur une poudre de peroxodisulfate de sodium. La production se pratique en batch avec des réactifs prédosés. Le dioxyde de chlore produit présente une concentration de 3 $g.L^{-1}$.

La réaction est la suivante : $2NaClO_2 + Na_2S_2O_8 = 2ClO_2 + 2Na_2SO_4$

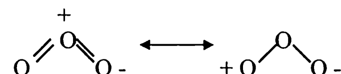
4 - OZONE

4.1 -Chimie

Au 9ème siècle avant Jésus Christ, Homère fit mention de l'odeur ''sulfureuse'' de l'éclair. En 1840, l'allemand Schönbein découvrit que des décharges électriques produisent dans l'air un gaz d'odeur âcre, qu'il appela ozone (du grec ozein : exhaler une odeur). La

formule correcte de l'ozone O_3 a été établie en 1861 par l'Anglais Odling. La première installation de désinfection fût réalisée en 1904 à Nice à l'usine Bon Voyage. La société CEO, compagnie de l'eau et de l'ozone, pût alors être créée.

La mésomérie permet de décrire la molécule d'ozone comme un hybride de résonance des formes limites représentées ci-après:



L'ozone présente une action directe sous sa forme moléculaire qui oxyde, par cycloaddition, sur les liaisons Π en formant un ozonide. Ces intermédiaires, très instables, sont hydrolysés et conduisent à deux groupements fonctionnels C=O, aldéhydiques ou cétoniques, selon que le carbone intéressé porte ou non de l'hydrogène. Il se forme accessoirement de l'eau oxygénée. Les composés minéraux, sauf les ions ammonium, sont oxydés par action directe. Les bromures Br^- donnent les ions hypobromites BrO^- et bromates BrO_3^-. Les premiers sont en équilibre avec l'acide conjugué BrOH qui, par réaction sur les matières organiques, sont à l'origine des dérivés organobromés. Ceux-ci et les ions BrO_3^- présentent un certain potentiel de cancérogénèse.

La décomposition de l'ozone entraîne la formation de radicaux libres qui lui confèrent une action oxydante indirecte très puissante. Les radicaux hydroxyle $OH^·$ et hydroperoxyde $HO_2^·$ sont les espèces chimiques majoritairement formées. Ils sont très réactifs et capables de casser une multitude de molécules organiques et de modifier la structure des micropolluants organiques tels que les pesticides. De par leur action, le carbone organique dissous réfractaire devient biodégradable. La mise en place d'un filtre biologique à charbon actif est alors obligatoire pour éviter toute reviviscence microbiologique dans le réseau. La genèse des radicaux libres est d'autant plus élevée que la décomposition de l'ozone est forte. C'est le cas de l'association H_2O_2/O_3 ou UV/O_3 qui induisent la décomposition de l'ozone et constituent la base des procédés d'oxydation avancée. Les ions bicarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-} peuvent piéger les radicaux $OH^·$ et $HO_2^·$ en formant les espèces $HCO_3^·$ et $CO_3^{·-}$ non réactives. La série de réactions de formation radicalaire est donc bloquée. Si une eau brute présente une alcalinité trop élevée, le mode d'action directe de l'ozone est renforcé.

4.2 - Production

La synthèse de l'ozone se fait selon la réaction $3\ O_2 = 2\ O_3$. L'enthalpie de formation à partir de l'oxygène est de 142,12 $kJ.mol^{-1}$ soit 284 kJ pour la réaction. Il est donc nécessaire de fournir de l'énergie. Cet apport ne peut pas être thermique, car toute élévation de température provoque la décomposition de l'ozone. On soumet de l'air dessiccé et froid à une décharge électrique généralement à haute tension.

En théorie, il y a formation de 48 g d'O_3 pour une énergie absorbée de 142,12 kJ. Or, 1 kWh correspondant à 3600 kJ, la production optimale s'établit à 1216 g d'O_3 par kWh. En pratique, le rendement énergétique est de l'ordre de 5 %. L'air contient des molécules de type N_2, O_2, H_2O et CO_2 susceptibles d'intervenir dans la réaction. En effet, le diazote est oxydé en anhydride nitrique N_2O_5, qui s'hydrolyse en acide nitrique HNO_3 qui est la cause de corrosion des parties métalliques.

Une installation de production d'ozone comprend 2 parties. On retrouve un traitement de l'air et un générateur d'O_3. Il faut respecter les exigences du faible degré d'humidité de l'air. Son conditionnement est assuré par un compresseur, un échangeur thermique suivi d'un groupe frigorifique et d'un dessiccateur. La première étape consiste en une condensation qui permet d'abaisser de 90 % l'hygrométrie. L'air comprimé à haute température est admis au niveau de l'échangeur thermique. Celui-ci comporte deux étages. Ils sont successivement de type air-eau et air-eau glycolée maintenue à 2°C grâce au groupe frigorifique. La température de l'air sortant de l'échangeur est d'environ 5°C. Sa teneur en eau est encore de 6,79 $g.m^{-3}$. La dessiccation sur adsorbant est l'ultime traitement. L'air passe dans une cartouche remplie d'alumine activée Al_2O_3 qui est un composé hygroscopique. Deux filtres consécutifs permettent d'éliminer la moindre particule polluant l'air. Son degré de dessiccation est quantifié par le point de rosée. Il s'agit de la température à partir de laquelle l'eau contenue dans l'air, se condense. En sortie du dessiccateur, la valeur de ce paramètre doit être de - 50 °C, ce qui correspond à une hygrométrie d'environ 0,04 g $H_2O.m^{-3}$ air. Le risque de formation d'acide nitrique est alors très faible.

L'ozone est formé en soumettant l'air dessiccé à un champ électrique entre deux électrodes conductrices situées en regard l'une de l'autre. L'électrode centrale est en acier inoxydable et celle servant de masse, est constituée par un tube en acier inox refroidi par eau. L'espace délimité entre elles constitue deux diélectriques, dont l'un est en verre borosilicaté très mince à face interne recouverte d'aluminium pur et l'autre, l'air admis dans l'ozoneur. Sous l'action d'une tension élevée de l'ordre de 15000 à 20000 V, l'air s'ionise et devient conducteur . On note l'apparition de décharges lumineuses bleutées et la formation d'ozone. Tout arc électrique et court-circuit sont à proscrire. La capacité de production des ozoneurs compacts est comprise entre 1,52 et 3,52 kg $O_3.h^{-1}$ et celle des industriels entre 4 et 23 kg $O_3.h^{-1}$. Un maximum de 130 $kgO_3.h^{-1}$ peut être atteint à des concentrations pouvant atteindre 10 % en poids. L'eau de refroidissement est prélevée sur l'eau traitée.

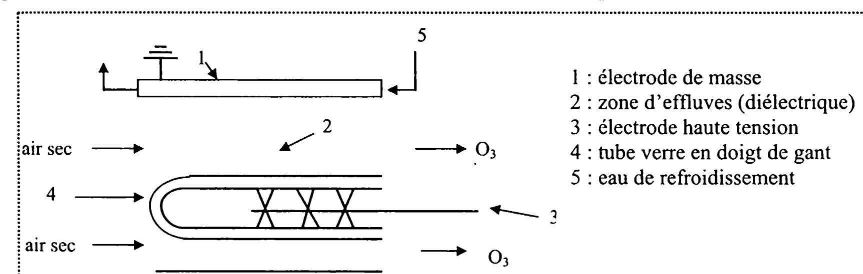


***Figure 2**-Schéma de principe d'un générateur élémentaire d'ozone*

4.3 - Transfert de l'ozone dans l'eau

Il s'agit d'un transfert d'une phase gazeuse dans une phase liquide. Elle peut se réaliser soit par dispersion du gaz dans le liquide, soit par dispersion du liquide dans le gaz. Le rapport $\frac{Q_{gaz}}{Q_{eau}}$ est de l'ordre de 0,025 à 0,25 $m^3O_3.m^{-3}$ eau. En conséquence, on met en place une diffusion de l'ozone dans l'eau. La taille des bulles de gaz est compris entre 2 et 5 mm. La solubilité de l'ozone augmente si sa concentration dans l'eau et si la pression hydrostatique sont fortes, mais elle baisse si la température de l'eau est élevée. Il faut donc prévoir une hauteur d'eau suffisante au dessus des systèmes de diffusion.

Deux modes de diffusion peuvent être utilisés. Les dômes poreux nécessitent une eau exempte de MES et de particules susceptibles de précipiter. Ils sont donc réservés à l'inter et à la postoxydation qui correspond à la désinfection. Ils sont insensibles aux variations de débit d'eau ou de gaz et possèdent un rendement de transfert d'environ 95 %. Les tours de postozonation, équipées de dômes poreux, comportent deux compartiments. Le premier correspond à la demande de l'eau en ozone (dépendant de la teneur en matières organiques) et permet l'oxydation des différentes molécules. Le temps de contact est de 2 min et le résiduel de 0,4 $g.m^{-3}$. Le flux de l'eau est à contre -courant pour atteindre la concentration voulue en O_3 en sortie. Le produit Ct égal à 1,6 $mg.L^{-1}.min$ doit être respecté dans le deuxième compartiment, ce qui correspond à un temps de contact de 4 minutes pour un résiduel de 0,4 $g.m^{-3}$ sous 4 m d'eau (règle des trois 4). Le flux est à co-courant, car il s'agit de maintenir une concentration minimale.

L'évaluation du respect du Ct au sein de l'installation d'ozonation est plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, le paramètre Ct_{global} se présente comme la somme de tous les Ct des différents compartiments, soit : $Ct_{global} = \sum_{i=1}^{n} C_i t_i$. Le temps t_{10} est la durée correspondante à la sortie de 10 % du flux total de l'eau ce qui correspond à l'ozonation de 90 % du flux. De plus, la concentration d'O_3 mise en jeu dans chaque compartiment peut être différente et nécessiterait une analyse. Le dosage du résiduel ne suffit évidemment pas.
De plus, des études hydrodynamiques ont montré que le temps de contact dans le 2ème compartiment n'était pas respecté. Le ratio $\frac{t_{10}}{\tau}$ ne peut qu'être optimal de l'ordre de 0,5 si la tour d'ozonation est formée de 3 compartiments d'une hauteur unitaire de 5 m. Il est à noter que pour assurer un résiduel de 0,4 $mgO_3.L^{-1}$, il faut introduire 1,5 $mgO_3.L^{-1}$. Ce problème est d'autant plus crucial que les dispositions du décret 2001-1220 impose une concentration maximale en bromate BrO_3^- de 10 $\mu g.L^{-1}$ depuis le 25/12/2008. Cet ion se forme par oxydation des ions bromure par l'ozone.

La création de turbulences par turbines, hydroéjecteurs ou chicanes, permettent la diffusion du gaz dans l'eau. Ils sont réservés aux eaux brutes en vue de leur déferrisation ou démanganisation. Leur place est en tête de filière de traitement c'est à dire lors d'une préozonation. Le temps de contact est en général de 2 minutes et l'alimentation en O_3 peut se faire par les évents de la post-oxydation. Ce type de mélange eau/O_3 est aussi possible en interoxydation en tenant compte de la perte de charge du mélangeur statique soit 2 mCE.

5 - ULTRAVIOLETS

5.1 - Généralités - Action biocide

La découverte des effets bactéricides des radiations solaires date de 1878. La première désinfection par UV fut installée à Marseille en 1906. Le domaine des rayons ultraviolets se situe dans la fourchette 200-400 nm. Les UVA, B et C se situent respectivement entre 400-315, 315-280 et 280 à 200 nm. Les premiers sont responsables de la pigmentation de la peau. Les UVB permettent la synthèse de la vitamine D à partir de précurseurs présents dans l'alimentation. Seuls les UVC présentent une action biocide. Leur effet germicide est maximum pour une longueur d'onde de 253,7 nm. Ils inhibent le réplication de l'ADN en provoquant la dimérisation de bases thymines adjacentes.

Les micro-organismes présentent une résistance relative par rapport à la référence unitaire *Escherichia coli*. Les moisissures du type *Aspergillus* et *Rhizopus* ont un indice de 50. Les bactéries présentent une résistance comparable comprise entre 1 et 2,3, à l'exception des spores de *Bacillus anthracis* et *subtilis* qui atteignent 3,3.

La désinfection se déroule sans aucune adjonction de produits chimiques. Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont conservées et aucun sous-produit n'est formé. La non-rémanence des UV implique la mise en place d'une post-oxydation au Cl_2 ou au ClO_2.

5.2 - Mise en oeuvre

Le calcul de la dose en n'importe quel point A est donné par l'expression:

$$D = \frac{P}{S} tT^d \text{ en } \mu.W.s.cm^{-2}$$

- P: puissance incidente en µW.
- S : surface du cylindre entourant la lampe en cm^2 et passant par A.
- t : temps de séjour en seconde.
- T: transmission sur 1 cm.
- d : épaisseur de la lame d'eau en cm.

La dose requise pour assurer une désinfection correcte est de 160 $J.m^{-2}$ aux USA et de 250 $J.m^{-2}$ en France avec la correspondance 1 $mW.s.cm^{-2}$ égal 1 $mJ.cm^{-2}$. Elle dépend de la résistance du micro-organisme, de l'intensité de la radiation et du temps d'exposition en secondes. La turbidité joue également un rôle fondamental car elle modifie le pourcentage de transmission des UV dans l'eau. La limite maximale est de l'ordre de 5 NTU. En général, dans le domaine de l'eau potable, on atteint 90 à 99 % de transmission des UV. L'épaisseur de la lame d'eau doit être au maximum de 5 cm en eau usée et de 10 en eau potable.

La production d'UV est réalisée par des lampes contenant un gaz inerte et des vapeurs de mercure. Le passage d'un courant électrique provoque l'excitation des atomes de Hg qui émettent en retour des rayons de longueur d'onde comprise entre 240 et 270 nm. Les lampes sont recouvertes d'une gaine protectrice en quartz. Elles sont disponibles en basse ou moyenne pression. Une lampe conventionnelle de 64 W peut désinfecter 10 $m^3.h^{-1}$ sous une épaisseur de 50 mm.

	Puissance en W	**Rendement UVC en %**	**Température à la surface gaine**	**Fréquence de nettoyage**	**Durée de vie en h**	**Utilisation**
Basse pression	30 - 200	40	25 - 40	3 semaines à 2 mois	8760	eau usée eau potable
Moyenne pression	1000-5000	8	500 - 900	quelques jours	13000	eau potable

Tableau 8*- Caractéristiques des lampes UV*

A titre d'exemple, pour un débit traité de 420 $m^3.h^{-1}$, les dimensions de l'installation (en particulier le chenal) peuvent être de l'ordre de 13 m en longueur, 0,8 m en largeur pour une profondeur de 1,20 m. Une installation complète de désinfection par UV se compose des éléments suivants :
- Chenal ouvert en béton,
- Modules UV dont le nombre dépend du débit et de la qualité de l'eau à désinfecter,
- Centrale(s) de distribution électrique située (une par module UV) au dessus du chenal,

• Système central de gestion.

Nombre de lampes	Débit eau traitée en $m^3.h^{-1}$	Consommation par module UV en W
2	2 à 40	200
6	100 à 230	600
16	4700 à 47000	1600

***Tableau 9**- Lien entre nombre de lampes et consommation électrique*

Selon la circulaire n°2000-166 du 28/03/2000 relative aux produits et procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, seules les lampes basse pression sont autorisées. Les modèles à moyenne pression doivent faire l'objet d'une demande de dérogation préalable. En effet, le risque est la transformation des ions nitrate en ions nitrite sous l'action des photons de type UV.

Dans le cas de la désinfection des eaux usées par UV, les informations nécessaires pour le dimensionnement sont le débit maximum par temps sec pour avoir un temps de contact minimum de 12 secondes, le type de filière de traitement, les concentrations des paramètres MES (30 $mg.L^{-1}$ max), DCO, DBO_5 ainsi que la transmission UV à mesurer à 254 nm en cuve à quartz de 10 mm dont la valeur doit être au moins de 30 % et enfin les garanties à apporter par rapport au cahier des charges. Uniquement les lampes à basse pression sont à utiliser afin d'éviter les dépôts organiques se collant sur la gaine de quartz.

L'efficacité des UV est de l'ordre de 4 à 5 Ulog d'abattement soit un rendement de 99,99 % à 99,999 % ce qui est tout à fait correct.

Il existe plusieurs procédés capables d'assurer une désinfection plus ou moins performante en sortie d'une usine de dépollution à boues activées. On parle alors de traitements tertiaires se situant en aval du clarificateur. Les techniques membranaires de type BRM ou Biosep sont également envisageables et constituent le traitement secondaire. Les résultats sont reportés dans le tableau 9.

	Filtration sable rapide	Lagunage 30-40 j	Lagunage 60-80 j	UV	Membranes
E.coli/100 mL	23500	1530	145	56	3
Abattement Ulog	2,6	3,8	4,8	5,3	6,5

***Tableau 10**- Efficacité des traitements de désinfection en eau usée*

Les conditions à mettre en œuvre dans le cadre de la désinfection des eaux à visée de consommation humaine sont répertoriées ci-dessous.

Oxydant	Activité bactéricide	Activité virulicide
Chlore et dérivés	0,1 à 0,2 $mg.L^{-1}$ 10 à 15 min	0,3 à 0,5 $mg.L^{-1}$ 30 à 45 min
Dioxyde de chlore	0,,1 à 0,2 $mg.L^{-1}$ 5 à 10 min	0,3 à 0,5 $mg.L^{-1}$ 30 min
Ozone	0,1 à 0,2 $mg.L^{-1}$ 1 à 2 min	0,4 $mg.L^{-1}$ 4 min

***Tableau 11**- Conditions pratiques de la désinfection des eaux potables*

Actions chimiques	Cl_2 NaOCl	ClO_2	O_3
Composés minéraux	.Fe^{2+}, Mn^{2+} : oxydation et précipitation .NO_2^- : oxydation en NO_3^- .NH_4^+ : break-point	.Fe^{2+}, Mn^{2+} : oxydation et précipitation .NO_2^- : oxydation en NO_3^- .NH_4^+ : aucune action	Oxydation directe par O_3 .Fe^{2+}, Mn^{2+}, NO_2^-, NH_4^+ : idem que le ClO_2. .Br^-: oxydation en BrO_3^- .ClO^-: oxydation en ClO_3^-
Composés organiques	. Forte réactivité . Formation chloramines . Formation organochlorés . Agents de chloration	.Très faible réactivité .Oxydation des phénols et organosoufrés .N'est pas un agent de chloration	.Très forte réactivité .Oxydation indirecte par radicaux libres
Intérêts	.Coûts peu élevés. .Facilité d'emploi de NaOCl .Désinfectant sûr et rémanent .Faible CT égal à 15	.Abattement potentiel de formation des THM .Sûr et rémanent .Faible CT égal à 10	.Amélioration coagulation, qualités organoleptiques .Hausse du CODB .Bloque formation des THM .Excellent désinfectant .CT égal à 1,6
Inconvénients	.Formation de sous-produits	.Formation de ClO_2^- .Mise en oeuvre délicate .ClO_3^- si post-oxydation par Cl_2 ou O_3	.Non rémanent .Formation de BrO_3^- et ClO_3^- .Formation de sous-produits ozonés

***Tableau 12**- Récapitulatif des caractéristiques des différents oxydants*

EXERCICES

4.1 Etablir la relation entre le pourcentage d'acide hypochloreux, d'ions chlorites et le pH.
Calculer le pourcentage d'acide hypochloreux pour les valeurs de pH 4 et 11.

L'équation de réaction s'écrit : $ClOH + H_2O = ClO^- + H_3O^+$

avec $K_a = \frac{[ClO^-][H_3O^+]}{[HClO]}$ ce qui implique $\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[ClO^-]}{[HClO]}$ avec % ClO^- = 100 - % ClOH

donc on peut écrire que $\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{100 - \%HClO}{\%HClO} = \frac{100}{\%HClO} - 1$ notée relation (1)

$(1) \Rightarrow \frac{K_a}{[H_3O^+]} + 1 = \frac{100}{\%HClO}$ donc $\%HClO = \frac{100[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} = \frac{100}{\frac{K_a}{[H_3O^+]} + 1}$ avec Ka = $2,3.10^{-8}$

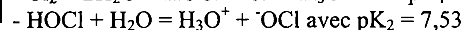
Pourcentage d'HClO pour pH = 4 $\Rightarrow \dfrac{100}{\dfrac{2{,}3.10^{-8}}{10^{-4}}+1} = 99{,}97$ % du chlore sous forme ClOH

Pourcentage d'HClO pour pH = 11 $\Rightarrow \dfrac{100}{\dfrac{2{,}3.10^{-8}}{10^{-11}}+1} = 0{,}043$ % du chlore sous forme ClOH

4.2 A partir des équations reportées ci dessous, écrire les expressions théoriques donnant les pourcentages des différentes espèces Cl_2, HOCl et $^-$OCl en fonction des pK et de la concentration en H_3O^+.

Données :


- $Cl_2 + 2H_2O = HOCl + Cl^- + H_3O^+$ avec $pK_1 = 3{,}45$


- $HOCl + H_2O = H_3O^+ + {}^-OCl$ avec $pK_2 = 7{,}53$

Par définition, on a $K_1 = \dfrac{[H_3O^+][HClO][Cl^-]}{[Cl_2]}$ et $K_2 = \dfrac{[H_3O^+][^-OCl]}{[HClO]}$

Le pourcentage respectif de chaque espèce chimique se détermine par le rapport de la concentration de l'espèce considérée sur le total des concentrations, soit : $[X] = \dfrac{100.[X]}{[X]+[Y]+[Z]}$.

On a donc : $\% Cl_2 = \dfrac{100[Cl_2]}{[Cl_2]+[HClO]+[ClO^-]} \Rightarrow \% Cl_2 = \dfrac{100}{1+\dfrac{[HClO]}{[Cl_2]}+\dfrac{[ClO^-]}{[Cl_2]}}$ noté (1)

A partir des constantes K_1 et K_2, on a : $\dfrac{[HClO]}{[Cl_2]} = \dfrac{K_1}{[H_3O^+]}$ et $\dfrac{[ClO^-]}{[HClO]} = \dfrac{K_2}{[H_3O^+]}$

L'expression (1) devient $\% Cl_2 = \dfrac{100}{1+\dfrac{K_1}{[H_3O^+]}+\dfrac{K_1K_2}{[H_3O^+]}}$.

Par la même démonstration, on obtient les expressions des pourcentages des concentrations de l'acide hypochloreux et de l'ion hypochloreux.

On a donc $\% OHCl = \dfrac{100}{\dfrac{[H_3O^+]}{K_1}+1+\dfrac{K_2}{[H_3O^+]}}$ et $\% {}^-OCl = \dfrac{100}{\dfrac{[H_3O^+]^2}{K_1K_2}+\dfrac{[H_3O^+]}{K_2}+1}$

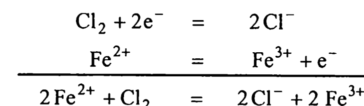
4.3 La méthode de dosage du chlore normée NF T 90 - 037 se réalise grâce à la N, N diéthylphénylène - 1,4 diamine (DPD), qui donne à pH 6,3 une coloration rouge dosable par volumétrie. La solution dosante est le sel de Mohr de titre $2{,}8\ .10^{-3}$ mol.L^{-1}.

- Ecrire l'équation et la relation littérale du dosage.
- Calculer la concentration en mg.L^{-1} de chlore.
- Simplifier cette relation donnant la $[Cl_2]$ sous la forme $[Cl_2] = kV_{burette}$ en mg.L^{-1}.

Données : - Prise d'essai = 100 mL - Chute burette = 15 mL
- $E^0(Cl_2 / Cl^-) = + 1{,}4$ V - $E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = + 0{,}77$ V

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant Cl_2 et le réducteur Fe^{2+} contenu dans le sel de Mohr.

On peut donc écrire


$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$
$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$$
$$2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$

La relation littérale s'établit comme suit : $n\,Fe^{2+} = 2\,n\,Cl_2 \Rightarrow [Cl_2] = \dfrac{[Fe^{2+}]VolFe^{2+}}{2\,VolCl_2}$

On a $[Cl_2] = \dfrac{2{,}8.10^{-3} x\ 15.10^{-3}}{2\,x\,100\,.\,10^{-3}} = 0{,}21$ mmol.L^{-1} soit une concentration massique de 14,91 mg.L^{-1}

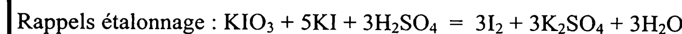
$[Cl_2] = \dfrac{[Fe^{2+}]VolFe^{2+}}{2\,VolCl_2}$ en mol.L^{-1} = $\dfrac{0{,}0028}{2.100}.71.VolFe^{2+}$ en mg.L^{-1} = 0,994 $VolFe^{2+}$ en mg.L^{-1}

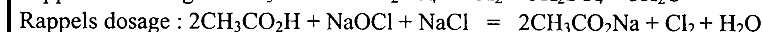
$\Rightarrow$ 1 mL de chute de burette correspond à 0,994 mg Cl_2.L^{-1} soit 1 mg.L^{-1} de Cl_2

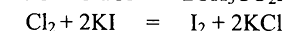
Sans calcul, cette méthode permet le dosage des solutions faiblement concentrées en Cl_2.

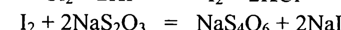
4.4 Le dosage de solution de forte concentration en chlore, on utilise la méthode de Bunsen qui utilise du thiosulfate de sodium à N/35,5 comme solution dosante.
La prise d'essai est de 10 mL et la chute de burette est de 15 mL. L'étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium s'effectue par pesée avec de l'iodate de potassium KIO_3 en milieu acide en présence de KI.

- Ecrire la relation littérale donnant la masse de KIO_3 (MM = 214 g.mol^{-1})à peser pour un volume de chute de burette de 10 mL.
- Etablir de 2 façons différentes la concentration de cette solution d'eau de Javel.
- Ecrire la relation littérale donnant le titre sous la forme de $[Cl_2] = kV_{burette}$ en mg.L^{-1}


Rappels étalonnage : $KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

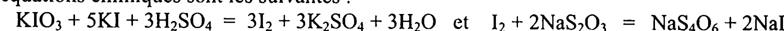

Rappels dosage : $2CH_3CO_2H + NaOCl + NaCl = 2CH_3CO_2Na + Cl_2 + H_2O$


$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$


$I_2 + 2NaS_2O_3 = NaS_4O_6 + 2NaI$

Masse de KIO_3

Les équations chimiques sont les suivantes :


$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ et $I_2 + 2NaS_2O_3 = NaS_4O_6 + 2NaI$

On a donc les relations : $nKIO_3 = \dfrac{nI_2}{3}$ et $nI_2 = \dfrac{nS_2O_3^{2-}}{2} \Rightarrow nKIO_3 = \dfrac{nS_2O_3^{2-}}{6}$ notée (1)

On fixe chute burette = $VS_2O_3^{2-}$ = 10 mL

(1) $\Rightarrow \dfrac{mKIO_3}{MMKIO_3} = \dfrac{[S_2O_3^{2-}]VS_2O_3^{2-}}{6}$ on a donc $mKIO_3 = \dfrac{[S_2O_3^{2-}]VS_2O_3^{2-}}{6}MMKIO_3$

AN : $mKIO_3$ à peser = $\frac{0{,}028.10.10^{-3}}{6}.214 = 10$ mg

Calcul de la concentration

• *En utilisant les normalités*

$NCl_2V_{PE} = NS_2O_3^{2-}VS_2O_3^{2-}$ en Eq notée (2) avec $NCl_2 = 2MCl_2$ et $NS_2O_3^{2-} = MS_2O_3^{2-}$

(2) ⇒ $NCl_2 = \frac{NS_2O_3^{2-}}{Vol_{PE}}VolS_2O_3^{2-} = \frac{1}{35{,}5.10}VolS_2O_3^{2-} = 0{,}0028.VS_2O_3^{2-}$ en Eq

Or, $NCl_2 = 2MCl_2$ car $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$

Donc, (2) ⇒ $[Cl_2] = \frac{0{,}0028}{2}VS_2O_3^{2-}$ en mol.L^{-1} = $\frac{0{,}0028}{2}.VS_2O_3^{2-}.71$ en g.L^{-1}

Le calcul donne le titre de la solution, à savoir $[Cl_2] = 1{,}5$ g.L^{-1}

• *En utilisant les relations stoechiométriques*

On a n $NaOCl$ = n Cl_2 = n I_2 et n S_2O_3 = 2 n I_2

En conséquence, on a la relation littérale : $\frac{1}{2}nS_2O_3 = nCl_2 \Rightarrow [Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3]VolS_2O_3}{VolCl_2}$

L'application numérique donne : $[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{0{,}028 \times 15.10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0{,}021$ moles.L^{-1} soit 1,5 g.L^{-1}

Relation générale littérale

On a $[Cl_2] = \frac{1}{2}\frac{[S_2O_3]VolS_2O_3}{VolCl_2}$ en mol.L^{-1} = $\frac{1}{2}\frac{0{,}028}{10}.71.10^3 VolS_2O_3^{2-}$ en mg.L^{-1}

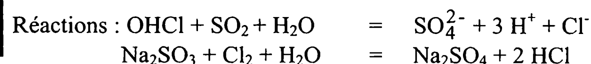
donc $[Cl_2] = 99{,}4\ VS_2O_3^{2-}$ mg.L^{-1}

⇒ 1 mL de chute de burette correspond à 99,4 mg Cl_2.L^{-1} soit 100 mg.L^{-1} de Cl_2

Sans calcul, cette méthode permet le dosage des solutions fortement concentrées en Cl_2.Elle est utilisée pour doser l'eau de Javel après dilution au 1/100ème.

4.5 Un bureau d'études propose à une usine de production d'eau potable une déchloration par anhydride sulfureux ou par sulfite de sodium. Le débit d'eau est de 1000 m^3.h^{-1} et la $[Cl_2]$ de 2 mg.L^{-1}. Le résiduel en Cl_2 en sortie d'usine est de 0,2 mg.L^{-1}.

- Calculer la quantité nécessaire de réducteurs pour assurer la déchloration.



Réactions : $OHCl + SO_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 3H^+ + Cl^-$

$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$

La concentration exigée en sortie d'usine est de 0,2 mg.L^{-1}. Il faut calculer la quantité de chlore à éliminer.

On a donc $[Cl_2$ excès$] \times Q_{EB} = (2 - 0{,}2) \times 1000 = 1800$ g.h^{-1} soit 1,8 kg.h^{-1} de chlore à éliminer

Cas de l'anhydride sulfureux SO_2

Le rapport massique donne $\frac{SO_2}{Cl_2} = \frac{64}{71} = 0{,}9$ g de SO_2 pour éliminer un gramme de chlore

La quantité de SO_2 nécessaire est égale à 0,9 x excès de chlore = 0,9 x 1,8 = 1,622 kg.h^{-1}

Cas du sulfite de sodium

Il faut $\frac{Na_2SO_3}{Cl_2} = \frac{126}{71} = 1{,}77$ g Na_2SO_3 par g de Cl_2 donc quantité Na_2SO_3 = 1,77 x 1,8 = 3,18 kg.h^{-1}

4.6 Une usine de potabilisation possède une production de ClO_2 par filière Cl_2/NaO_2Cl.

- Calculer les quantités de Cl_2 et $NaClO_2$ nécessaires pour former 1 g de Cl_2.
- Donner la quantité de ClO_2 théoriquement formée ainsi que l'excès de Cl_2.
- Calculer le rendement η du générateur et le résiduel de $NaClO_2$.

Données : - $[NaO_2Cl]$ = 200 g.L^{-1} - Qpompe NaO_2Cl = 10 L.h^{-1}
- Quantité Cl_2 injectée = 1000 g.h^{-1} - $[Cl_2]$ sortie = 0,4 g.L^{-1}
- Qentrée eau = 1 m^3.h^{-1} - $[ClO_2]$sortie = 1,75 g.L^{-1} - $[NaO_2Cl]$sortie = 0,08 g.L^{-1}

L'équation de réaction s'écrit : $2\ NaClO_2 + Cl_2 = 2\ ClO_2 + 2\ NaCl$

Calcul des quantités de NaO_2Cl et Cl_2

Les rapports massiques $\frac{Cl_2}{2ClO_2} = \frac{71}{135} = 0{,}526$ et $\frac{2NaO_2Cl}{2ClO_2} = \frac{181}{135} = 1{,}34$ montrent qu'il faut 0,526 g de Cl_2 et 1,34 g de NaO_2Cl pour former un gramme de ClO_2.

Calcul de la quantité de ClO_2 théorique.

On injecte 10 x 250 = 2,5 kg h^{-1} de NaO_2Cl et 1000 g.h^{-1} de Cl_2

En théorie, on forme donc $\frac{2{,}5}{1{,}34} = 1{,}865$ kg de NaO_2Cl par heure.

Calcul du rendement du générateur

La quantité de NaO_2Cl réellement formée est donnée par l'expression suivante :

$[ClO_2]$sortie x (Qeau +QNaO_2Cl) = 1,75 x (1 + 0,008) = 1,764 kg NaO_2Cl par m^3

Dès lors, le rendement η est égal à $\frac{ClO_2\ réel}{ClO_2\ théorique} = \frac{1{,}764}{1{,}865} = 94{,}6$ %

Excès de chlore

La consommation réelle de Cl_2 est égale à ClO_2 formé x 0,526 = 1,865 x 0,526 soit 0,98 kg.h^{-1}

L'excès de chlore est égale à (Cl_2 injecté - Cl_2 consommé) = 1000 - 980 soit 20 g Cl_2 par heure

Le résiduel de NaO_2Cl est de $[NaO_2Cl]$ x Qsortie = 0,08 x 1,008 = 80,64 g.h^{-1}

4.7 Mêmes questions que l'exercice 4.6, dans le cas d'une filière HCl / NaO_2Cl de production de ClO_2.

Données : -[HCl] = 100 g.L^{-1} - $[NaO_2Cl]$ = 95 g.L^{-1} -$[ClO_2]$sortie = 0,35 g.L^{-1}
- QHCl = 8 L.h^{-1} - QNaO_2Cl = 4 L.h^{-1} - Qeau entrée = 600 L.h^{-1}

L'équation de réaction s'écrit : $5\,NaO_2Cl + 4\,HCl = 4\,ClO_2 + 2\,H_2O + 5\,NaCl$

Calcul des quantités de NaO_2Cl et d'HCl

Les rapports massiques $\frac{5\,NaO_2Cl}{4\,ClO_2} = \frac{452,5}{270} = 1,67$ et $\frac{4\,HCl}{4\,ClO_2} = \frac{146}{270} = 0,54$ montrent qu'il faut 1,67 g de NaO_2Cl et 0,54 g d'HCl pour former 1 g de ClO_2.

Calcul de la quantité de ClO_2 réellement formée

La quantité d'HCl injectée est égale à Q HCl x [HCl] = 100 x 8 = 800 $g.L^{-1}$

La quantité de NaO_2Cl injectée est de Q NaO_2Cl x [NaO_2Cl] = 4 x 95 = 380 $g.L^{-1}$

En théorie, on a la formation théorique de ClO_2 suivant le rapport NaO_2Cl injectée / 1,67 = $\frac{380}{1,67} = 227,55$ g de ClO_2 par heure.

Or, la quantité réellement formée de ClO_2 est égale à :

-[ClO_2]sortie x Qsortie = [ClO_2] x (Q entrée + Q HCl + Q NaO_2Cl) = 0,35 x 612 = 214,2 $g.h^{-1}$ ClO_2

Donc le rendement du générateur est de $\frac{ClO_2\ \text{réel}}{ClO_2\ \text{théorique}} = \frac{214,2}{227,55} = 94,13\,\%$.

Calcul de l'excès d'HCl

Quantité réellement consommée = Quantité réelle de ClO_2 x 0,54 = 115,7 $g.h^{-1}$

Excès HCl = quantité HCl injectée - quantité HCl consommée = 800 - 115,7 = 684,3 $g.h^{-1}$

On travaille avec un grand excès d'HCl pour maintenir un pH inférieur à 4 pour éviter la formation de chlorate ClO_3^- et de Cl_2 qui sont des produits parasites.

4.8 Un bureau d'études doit dimensionner une installation de chloration. Des tests sont effectués. L'objectif demandé est une réduction de 2Ulog sur le poliovirus et de respecter un Ct de 300 $mg.L^{-1}.mn$ sur des kystes de *Giardia muris*. Le résiduel de Cl_2 doit être de 0,3 $mg.L^{-1}$. La hauteur du réservoir est de 3 m.

- Donner le volume et le rayon du réservoir de contact afin de respecter les consignes. Conclure

Données : - Qeau = 2000 $m^3.h^{-1}$ - pH = 7,2 - t = 20°C - $\frac{t_{10}}{\tau} = 0,2$

Cas du poliovirus

A pH = 7,2 et t = 20°C ⇒ Pour avoir 2Ulog abattement poliovirus, on a Ct = 1 $mg.L^{-1}.mn$

En conséquence, on a $t_{10} = \frac{Ct}{[Cl_2]\text{résiduel}} = \frac{1}{0,3} = 3,33$ mn = 3 mn 20s

Or, on a $\frac{t_{10}}{\tau} = 0,2 \Rightarrow \tau = \frac{t_{10}}{0,2} = \frac{3,33}{0,2} = 16,65$ mn = 16 mn 40 s = 0,278 h

Avec $\tau = \frac{\text{Volume réservoir}}{\text{Qeau}} \Rightarrow$ Volume = τ.Qeau = 0,278.2000 = 556 m^3

On a Volume = $\Pi r^2 h \Rightarrow r = \sqrt{\frac{\text{Volume}}{\Pi h}} = \sqrt{\frac{556}{\Pi 3}} = 7,7$ m

Cas des kystes de Giardia muris

On a Ct = 300 $mg.L^{-1}.mn$, donc $t_{10} = \frac{Ct}{[Cl_2]\text{résiduel}} = \frac{300}{0,3} = 1000$ mn soit 16 h 40 mn

Avec $\tau = \frac{t_{10}}{0,2} = \frac{1000}{0,2} = 5000$ mn soit 83 h 20 mn et Vol = τ.Qeau = 83,33.2000 = 166660 m^3

Ce qui donne un rayon de 133 m.

Il est évident qu'une chloration est tout à fait inadaptée à l'élimination des kystes de protozoaires. Le choix doit se porter sur une post-ozonation donnant toutes les garanties avec un Ct de l'ordre de 2 $mg.L^{-1}.mn$. Il faut également améliorer le ratio $\frac{t_{10}}{\tau}$ du réservoir de contact. Le fait d'y installer des chicanes permettrait de potentialiser le régime turbulent et d'optimiser le mélange eau/désinfectant.

En effet, en supposant un ratio de 0,5, le volume calculé passe à 222 m^3 pour un rayon de 3,1 m. Par contre, l'éradication des kystes de *Giardia muris* ne peut en aucun cas être envisagée.

4.9 On doit dimensionner une tour d'ozonation composée de 3 compartiments pour une hauteur d'eau de 5 m. Le taux de traitement d'O_3 est de 0,4 $mg.L^{-1}$ dans chaque compartiment. Dans chacun d'entre eux, la consommation d'O_3 est respectivement de 70, 50 et de 25 %.

- Donner le volume et la surface de cette tour afin de respecter les consignes.

Données : - Qeau = 2000 $m^3.h^{-1}$ - $Ct_{\text{poliovirus}} = 0,15$ - $Ct_{\text{kystes Giardia}} = 2$ - $\frac{t_{10}}{\tau} = 0,5$

Etant donné les consommations d'O_3 respectives, on calcule d'abord le résiduel global d'O_3 en considérant la tour comme un ensemble, soit :

⇒ Résiduel $O_3 = \frac{(0,3.0,4) + (0,5.0,4) + (0,75.0,4)}{3} = 0,21\ mg.L^{-1}$

Cas des poliovirus

On a Ct = 0,15 $mg.L^{-1}.mn$, donc $t_{10} = \frac{Ct}{[O_3]\text{résiduelle}} = \frac{0,15}{0,21} = 0,71$ mn = 43 s

Avec $\tau = \frac{t_{10}}{0,5} = \frac{0,71}{0,5} = 1,42$ mn et Volume tour = τ.Qeau = $\frac{1,42.2000}{60} = 47,4\ m^3$

Ce qui donne une surface de 9,5 m^2.

Cas des kystes

On a Ct = 2 $mg.L^{-1}.mn$, donc $t_{10} = \frac{Ct}{[O_3]\text{résiduelle}} = \frac{2}{0,21} = 9,52$ mn

Avec $\tau = \frac{t_{10}}{0,5} = \frac{9,52}{0,5} = 19$ mn et Volume tour = τ.Qeau = $\frac{19.2000}{60} = 633\ m^3$

Ce qui donne une surface de 127 m^2.

La désinfection par ozonation est très efficace pour les virus, moins pour les kystes. Le dimensionnement devrait normalement se baser sur une surface de 127 m^2. Les résultats sont à comparer avec ceux obtenus avec une chloration.

4.10 Une eau de Javel commerciale présente une étiquette portant la mention 30°chl. On désire préparer une solution à 0,38 % afin de désinfecter une paillasse de bactériologie. On suppose que la masse volumique de cette eau de Javel est de 1.

- Donner la correspondance en $g.L^{-1}$ et en % de dichlore.
- Calculer le volume de la solution commerciale à prélever pour préparer 1,5 L de solution à 0,38 %.

On a par définition 1°chl = 3,17 $g.L^{-1}$ donc ici [eau de Javel] = 30.3,17 = 95,1 $g.L^{-1} \equiv 95,1\ mg.L^{-1}$

En conséquence, la solution commerciale est à 9,51 % en dichlore.

La solution de désinfection est à 0,38 % soit 3,8 $g.L^{-1}$ de Cl_2.

Pour préparer 1,5 l de cette solution, il faut $\left(\frac{3,8.10^3}{95,1}\right).1,5 = 60$ mL de la solution commerciale.

Chapitre V

TECHNIQUES MEMBRANAIRES

En 1780, l'abbé Nollet mit au point les premières membranes à dialyse. Plus récemment, l'osmose inverse prit son envol dans les années cinquante. De nos jours, de nombreux procédés à membrane s'imposent dans le domaine de l'eau potable et même des eaux résiduaires. Les limites des traitements conventionnels en terme de turbidité, de bactériologie, de goût et de sous-produits de désinfection sont atteintes. Comparativement, les procédés membranaires ont une efficacité exceptionnelle vis à vis de ces paramètres.

1- L'ELEMENT DE BASE : LA MEMBRANE

1.1- Structure

Une membrane est une paroi mince, liquide ou solide qui oppose une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide. Elle possède donc la propriété de séparer sélectivement les espèces chimiques moléculaires ou ioniques. Dans ce chapitre, on ne traitera que des membranes semi-perméables.
Il existe trois types de structures possibles. Les membranes de première génération ou symétriques possèdent des pores réguliers et cylindriques. Elles ont été abandonnées du fait de leur faible perméabilité. Les membranes utilisées de nos jours, sont celles de deuxième génération ou asymétriques. Elles sont formées d'une couche filtrante souvent dénommée peau d'une épaisseur de 0,1 à 0,5 µm, disposée sur une sous couche poreuse servant de support. Si les deux couches sont fabriquées à partir du même matériau, on a affaire à une membrane homogène. Dans le cas contraire, il s'agit d'une membrane composite. Elles sont caractérisées par leur seuil de coupure. C'est la taille de la protéine de plus faible masse molaire rejetée par la membrane.

1.2- Matériau de construction.

Les membranes sont fabriquées avec des matériaux organiques ou minéraux.
Les premières membranes organiques ont été réalisées à partir de dérivés cellulosiques et de polyamides aromatiques. La trop grande sensibilité de ces matières vis à vis des bactéries leur a fait préférer les matériaux cités dans le tableau 1. Leur méthode de fabrication est basée sur un mélange de polymère et de solvant. L'évaporation de ce collodion permet de distinguer des zones riches en polymère donnant la membrane et des zones creuses donnant les pores. Les membranes organiques sont assez sensibles au pH acide et aux fortes températures.

Les membranes minérales sont mises en forme par frittage. Ce procédé consiste en une agglomération de poudre minérale sous l'action conjuguée de la pression et de la température. La mise en place de couches successives de poudre de granulométrie décroissante

règle la taille des pores à la valeur désirée. Les matériaux utilisés sont l'alumine, l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium (zircone).

Matériaux	Température maximale en °C	Gamme de pH
Organiques		
Acétate de cellulose	40	3 à 8
Polysulfone	90	2 à 12
Aramide	45	4 à 11
Polyacrylonitrile	60	2 à 11
Polypropylène	70	2 à 12
Minéraux		
Céramiques	250	1 à 14
Carbone/graphite	180	0 à 14
Acier fritté	400	0 à 14

Tableau 1- *Résistance des matériaux membranaires.*

Propriétés	Membranes minérales	Membranes organiques
Applications	MF, UF	MF, UF, NF, OI
Résistance thermique	> 100 °C	< 100 °C
Résistance chimique	pH de 0 à 14	pH de 2 à 12
Résistance mécanique	bonne	moins bonne
Tolérance aux oxydants	oui	fonction du polymère
Compactage	insensibles	sensibles
Durée de vie	10 ans	5 ans

MF, UF, NF : Micro, Ultra et Nanofiltration *OI : Osmose Inverse*

Tableau 2- *Comparaison des membranes organiques et minérales.*

Les membranes minérales sont beaucoup plus résistantes mais un peu moins performantes.

Le tableau 2 donne les principales différences et propriétés des membranes. Il est à noter que l'utilisation des matériaux minéraux se limite à la microfiltration et à l'ultrafiltration. En effet, la technique du frittage ne permet pas d'atteindre les faibles diamètres des pores nécessaires aux autres procédés.

	Taille pores	Pression service	Flux perméat
Microfiltration	50 à 1000	0,5 à 3	30 à 150
Ultrafiltration	5 à 50	1 à 5	30 à 150
Nanofiltration	1 à 5	3 à 30	10 à 50
Osmose inverse	Pas de pores	30 à 70	10 à 50

- Taille pores en nm - Pression service en bars - Flux perméat en $L.h^{-1}.m^{-2}$

Tableau 3- *Caractéristiques fonctionnelles des différents types de filtration membranaire*

2- ASSOCIATION DE MEMBRANES : LES MODULES

Les appareils unitaires de séparation, mettant en oeuvre des membranes, sont appelés cartouches ou modules. Leur conception est différente suivant la forme de la membrane et doit, à la fois, assurer une circulation suffisante à la surface de celle-ci et présenter une bonne compacité. Ils sont aussi conçus en fonction de l'application à venir et doivent satisfaire aux facilités d'exploitation (montage, démontage, nettoyage).

Les membranes planes sont empilées dans des modules à plaques ou plans. L'eau à traiter circule entre les membranes de deux plaques adjacentes et le perméat est drainé par les plaques. Ces modules sont facilement démontables mais le rétrolavage est impossible.

Ces mêmes membranes peuvent être enroulées en spirale entre des espaceurs avec un de leurs côtés scellé à un tube collecteur. Le liquide circule le long des espaceurs, la membrane draine le perméat qui est recueilli dans le collecteur. Un module spirale est très compact.

Dans la technique tubulaire, la membrane est enroulée sur elle-même et déposée ou directement formée à l'intérieur d'un tube support poreux d'un diamètre de 7 à 40 mm. C'est la configuration la moins compacte mais qui permet une grande vitesse de circulation et un nettoyage facile. Les modules céramiques sont rétrolavables.

Les fibres creuses sont obtenues par filage. Leur diamètre varie de quelques dizaines de µm à quelques mm. La peau semi-perméable est située à l'intérieur ou à l'extérieur, les fibres sont empotées en faisceaux et un module en regroupe plusieurs. La compacité est très élevée de l'ordre de plusieurs milliers m^2 par m^3 et les rétrolavages sont possibles.

	Module plan	Fibres creuses	Module tubulaire	Module spiralé
Prétraitement	+	+	++	-
Pertes de charge	++	+	++	-
Compacité	+	++	-	++
Décolmatage contre-courant	non	++	++	non
Coût	-	++	-	++

- : moins bien *+ : bien* *++ : très bien*

Tableau 4- Comparaison des différentes configurations modulaires.

Les modules plans sont peu performants car non rétrolavables. Les modules à fibres creuses et tubulaires sont employés en micro et ultrafiltration. Les modules en spirale sont réservés à la nanofiltration.

3- PHENOMENES DE FILTRATION

3.1- Notion de pression de filtration efficace

La séparation des composés de l'eau peut se faire sous l'influence d'un potentiel chimique, électrique ou d'une pression hydraulique. Dans le traitement des eaux, ce dernier procédé est le plus répandu.

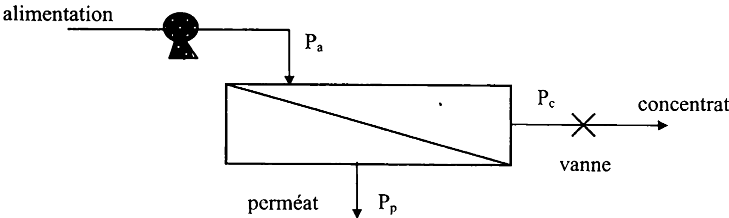


Schéma 1- *Principe de base de la filtration membranaire.*

La pompe assure la mise sous pression de l'alimentation notée P_a et la circulation le long de la membrane.

L'eau à traiter a donc l'énergie nécessaire pour assurer son passage sélectif. La pression de filtration s'exerce de part et d'autre de la membrane. C'est la pression transmembranaire notée Ptmb. La pression du perméat est notée P_p, celle du concentrat P_c. La perte de charge J du module est égale à $P_a - P_c$.

L'expression de Ptmb est $\frac{Pa + Pc}{2} - P_p$. Dans cette formule, on considère que la pression moyenne s'exerçant en tout point de la membrane est donnée par la fraction. Il s'agit d'une approximation. Le choix de la pompe et le réglage de la vanne fixent indépendamment la pression et le taux de conversion.

3.2- Polarisation de concentration

Lors de la filtration, les solutés sont retenus à la surface de la membrane. Leur concentration augmente. Un gradient se crée et entraîne une rétrodiffusion des molécules loin de la membrane.

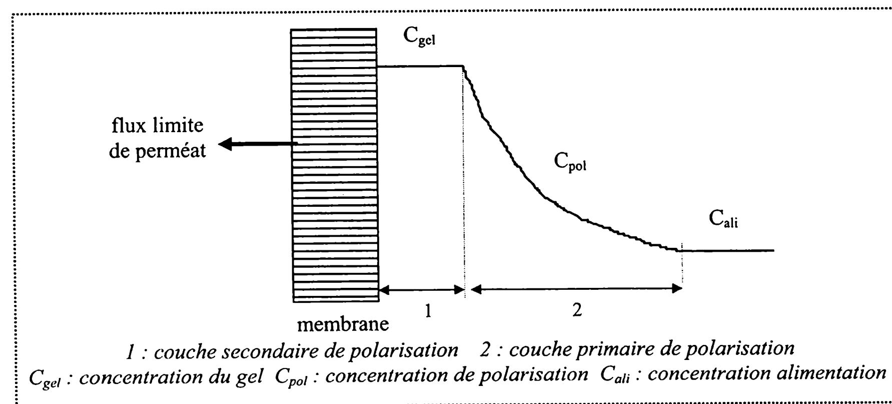


***Figure 1**- Phénomènes de polarisation de concentration.*

On assiste à la formation de la polarisation primaire de concentration. Si la concentration en solutés retenus à l'interface membrane-solution atteint le seuil de solubilité ou la limite d'enchevêtrement des chaînes pour les macromolécules, il y a précipitation ou formation d'un gel. Il s'agit de la couche de polarisation secondaire de concentration. Cette couche ionique provoque une augmentation de la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane.

Or le flux de perméat s'exprime selon l'équation $Q_p = k\, f(\Delta P - \Delta\Pi)$ avec ΔP et $\Delta\Pi$ respectivement pression efficace de filtration et différence de pression osmotique. Si $\Delta\Pi$ augmente, l'expression $(\Delta P - \Delta\Pi)$ diminue donc Q_p chute. Pour éviter cette baisse de débit de perméat, il faut favoriser la rétrodiffusion des solutés.

Cette polarisation de membrane ne concerne que les procédés suffisamment performants pour retenir les ions. L'osmose inverse et la nanofiltration sont concernées, et dans une moindre mesure l'ultrafiltration. En effet, les fortes concentrations ioniques asso-

-ciées à ces procédés autorisent ce phénomène de polarisation qui existe aussi dans les zones en sortie ou mortes du module. en effet, cette cristallisation dépend de la température. Les parties du système présentant de forts gradients de température sont à surveiller.

3.3- Colmatage

Le colmatage est une augmentation de la résistance hydraulique à l'écoulement ce qui entraîne une limitation du flux de perméat qui peut devenir nul.
On peut distinguer quatre causes principales du phénomène de colmatage.

Adsorption	Adsorption d'ions modifiant la charge superficielle de la membrane Adsorption de macromolécules de type organique peu solubles et diffusibles
Capture de particules	Particules de l'ordre de grandeur des pores pouvant être retenues à la surface, à l'entrée ou à l'intérieur des pores (conf. fig 2) entraînant une obstruction totale ou partielle
Changement d'état des fluides	Dépôt de matière se modifiant pour constituer une phase gel ou mobile obstruant la membrane
Biofilms	Entraîne biodégradation des membranes de type organique, contamination du perméat et réduction de son flux par formation d'un gel à la surface de la membrane

***Tableau 5**- Causes du colmatage membranaire*

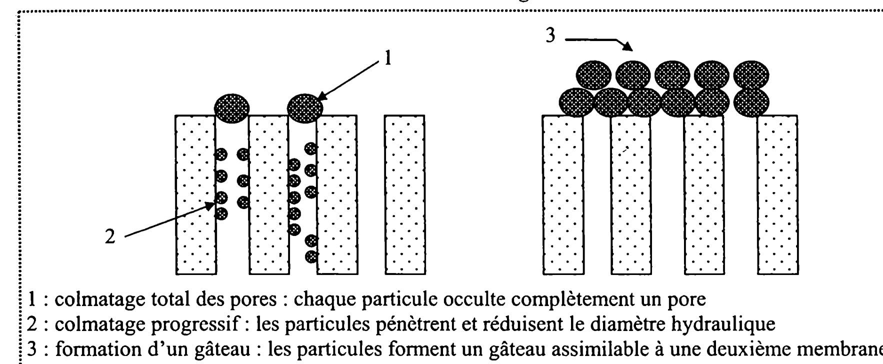


***Figure 2**- Différents types de colmatage.*

On distingue deux types de colmatage en terme de conséquence sur le flux du perméat. Le colmatage réversible est dû à l'accumulation des particules sur la face amont de la membrane. Le colmatage irréversible est la conséquence du dépôt de matières minérales et organiques au niveau des pores.

Le modèle semi-empirique développé par Hermia permet de calculer la décroissance du flux de perméat en fonction du mode d'obturation des pores de la membrane dans un régime de filtration frontale.

Actuellement, des modèles statistiques mettant en jeu des relations implicites entre facteurs expliquants et expliqués se développent, mais restent peu accessibles.

3.4- Solutions aux phénomènes

L'écoulement de l'eau à traiter doit être tangentiel et non pas frontal. Il permet un balayage de la face amont de la membrane pour limiter l'épaisseur de la couche limite de polarisation et facilite la rétrodiffusion des solutés. En même temps, l'eau évacue le gâteau de façon continue avec le rejet. Cet écoulement tangentiel nécessite une certaine vitesse de l'eau spécifique à chaque procédé.

Le rétrolavage à l'eau et/ou à l'air permet de décolmater les pores. La pression du rétrolavage est supérieure à la pression de service. Les procédures de décolmatage sont différentes selon qu'il s'agit de colmatage réversible ou irréversible. Dans le premier cas, le rétrolavage à l'eau (éventuellement à l'air) est suffisant. Il s'agit du décolmatage physique. Un procédé chimique est nécessaire pour récupérer le colmatage irréversible. L'utilisation d'acides tels que l'acide citrique ou nitrique est indispensable pour éliminer les matières minérales. La soude ou les détergents alcalins font disparaître les matières organiques. L'eau du rétrolavage doit contenir un oxydant (souvent le chlore) pour inhiber tout développement bactérien sur la membrane. L'eau distribuée chlorée est le fluide utilisé. Il faut également distinguer les procédures à suivre avant la mise en production et lors de la production.

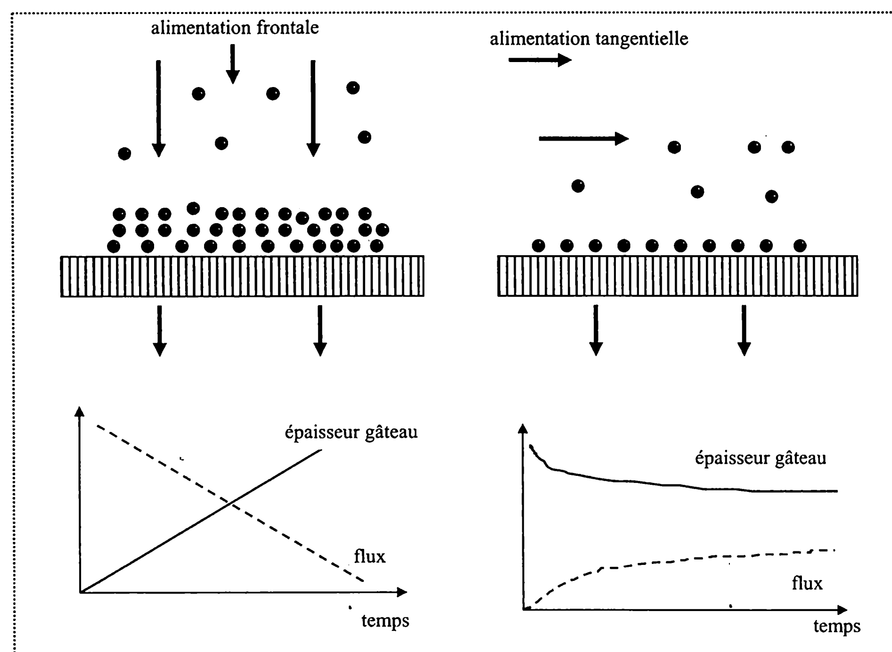


Figure 3- *Représentation des modes de filtration frontale et tangentielle.*

En mode frontal, le flux de perméat baisse rapidement car l'accumulation des particules en amont de la membrane provoque la formation d'un gâteau. La mise en place d'une filtration tangentielle en limite l'épaisseur. Le flux de perméat reste constant jusqu'à ce que le colmatage minéral réduise le diamètre des pores.

Avant la production	• Bon choix du type de membrane en fonction des conditions d'exploitation • Mettre en place un prétraitement de type de préfiltration performante • Mettre en place une filtration tangentielle associée d'une vitesse de recirculation élevée
Pendant la production	• Mettre en place une procédure de rétrolavage grâce au perméat • Prévoir une injection d'air au niveau de la recirculation

Tableau 6- *Stratégies de lutte contre le colmatage*

Il faut prêter attention au fait que la perte de charges existant au niveau des modules n'ait pour conséquence une différence de pression trop élevée à l'entrée du module ce qui entraîne des colmatages irréversibles. Le rétrolavage au perméat en sens inverse de l'écoulement de la production soulève les particules déposées sur et dans la membrane. Cette procédure est à répéter à une fréquence régulière. L'injection d'air permet de former des bulles qui renforcent le décollement des particules à la surface de la membrane.

3.5- Paramètres

Deux paramètres sont communs à tout type de procédés. Le taux de conversion Y aborde l'aspect quantitatif, c'est à dire le rendement en perméat de l'installation. Sa qualité est définie par le taux de rétention Rm ou rendement d'élimination des sels entre l'eau brute et le perméat. Le passage global de sel noté Ps et le facteur de concentration Fc ne concernent que la nanofiltration et surtout l'osmose inverse. Ps dépend du choix de la membrane et donc du procédé. C'est le pourcentage d'ions non retenus par la membrane. Fc, qui est dépendant de Ps, ne concerne que le rejet. Les formules de ces différents paramètres sont donnés ci-dessous.

Paramètre	Y	Rm	Ps	Fc
Formule	$\frac{Qp}{Qali}$ ou $\frac{Qp}{Qeb}$	$1 - \frac{C_p}{C_{ali}}$	$\frac{C_p}{C_{ali}}$	$\frac{C_r}{C_{ali}}$

- Cp : concentration ionique du perméat
- Cali : concentration ionique de l'eau brute
- Cr : concentration ionique du rejet.

Tableau 7- *Expression des différents paramètres de fonctionnement.*

Les valeurs du taux de conversion Y dépendent à la fois du type de module et de la pression de service employée, donc du procédé. Les taux usuels sont répertoriés dans le tableau 8.

	Plaques	Fibres creuses	Spiraux	Tubulaires
Osmose inverse	5 à 15	30 à 60	10 à 25	0,2 à 2
Ultrafiltration	1 à 5	5 à 10 ou 100*	2 à 10	0,5 à 5
Microfiltration	1 à 6	5 à 15 ou 100*		0,5 à 5

100 indique une filtration tangentielle et les données sont en pourcentage.*

Tableau 8- *Valeurs du taux de conversion Y.*

La MF et l'UF utilisent des modules à fibre creuse dont le taux Y est le plus élevé

En osmose inverse, 0,5 à 15 % des ions monovalents et 0,05 à 8% des bivalents passent dans le perméat. Ces valeurs atteignent respectivement 30 à 60% et 5 à 15% pour la nanofiltration. Le paramètre Ps varie en conséquence.

4- ETUDE DES PROCEDES

4.1- Configuration générale

Le taux de conversion est limité. Par exemple, les valeurs obtenues pour l'ultra et la microfiltration sont de 15 % maximum. L'une des voies d'optimisation du procédé consiste à recirculer le volume normalement éliminé. Le concentrat au lieu d'être rejeté est ramené au niveau de l'alimentation et retraité. Du mode de filtration à simple passage, on obtient une filtration tangentielle avec boucle de recirculation ou boucle de concentration. En mode industriel, le système à boucle fermée est le seul utilisé. La pompe de circulation assure le balayage de la membrane et celle de gavage, introduit le fluide à traiter à un débit égal à celui du perméat. L'énergie nécessaire à la mise en oeuvre du procédé est réduite.

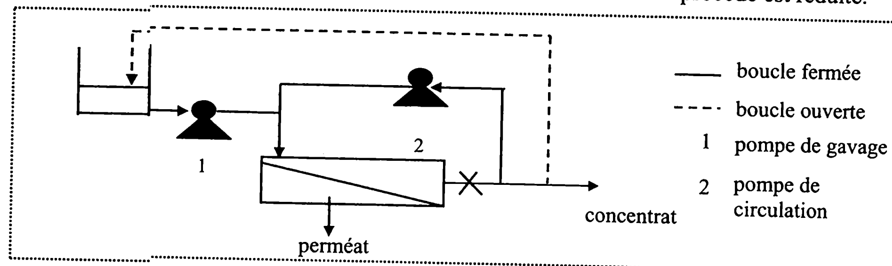


Figure 4- Schéma de principe d'une boucle ouverte ou fermée.
La boucle de recirculation ou de concentration est ouverte quand le concentrat est ramené dans la cuve d'alimentation et fermée s'il est renvoyé en tête de module. Le rétrolavage en boucle fermée a un double rôle de décolmatage de la membrane et de déconcentration de la boucle.

Quelque soit le mode de filtration choisi, les modules peuvent être associés en série pour obtenir le taux de conversion requis. Les installations industrielles comportent un ou plusieurs étages, eux mêmes constitués d'un ou plusieurs modules alimentés en parallèle.

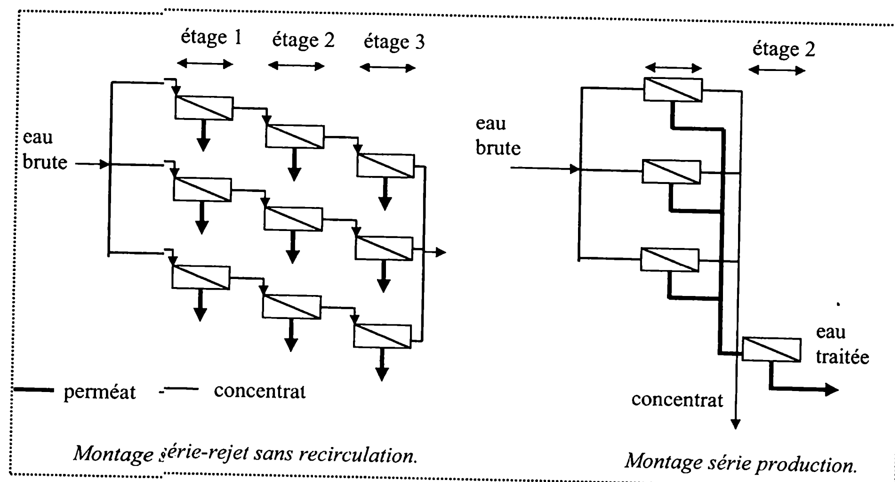


Figure 5- Modes d'agencement des modules.

Série - rejet sans recirculation	Seul le dernier étage travaille à forte concentration. La pression de service doit être supérieure à la somme des pertes de charge des modules. Le taux de conversion de l'installation est supérieur à celui des modules mis en parallèle.
Série production	L'étage 2 est alimenté par le perméat. Cette configuration permet de diminuer les pressions appliquées et donc les dépenses énergétiques.

***Tableau 9**- Caractéristiques des configurations des modules*

4.2 - Microfiltration

La microfiltration atteint le domaine des particules en suspension de diamètre supérieur à 20 nm. Les matières en suspension, les colloïdes et les bactéries sont rejetés. Lors de la séparation, la composition physico-chimique de l'eau demeure inchangée. Les ions n'étant pas retenus, il n'y a aucun phénomène de concentration par polarisation ni de différentiel de pression osmotique. Seuls les processus de colmatage interne des pores et par accumulation de gâteau existent. Une pression de filtration comprise entre 0,5 et 3 bars, un flux de l'ordre de 0,2 à 0,45 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ et une vitesse de l'eau d'environ 3 $m.s^{-1}$ sont les paramètres moyens de fonctionnement.

Suivant la nature de la membrane, le processus de filtration est en surface ou en profondeur. Dans le premier cas, les particules d'un diamètre supérieur à celui des pores sont arrêtées par criblage. Les membranes en polycarbonate et polyester se comportent comme des écrans à matrice poreuse régulière. Un seuil de coupure absolu est alors défini. Si les particules sont arrêtées par adsorption et piégeage dans la masse de la membrane et dans les tortuosités des pores, on a affaire à la filtration en profondeur. Le diamètre des pores est mal défini. On caractérise alors un seuil de coupure nominal correspondant au diamètre moyen des pores. Un colmatage progressif se développe. Le décolmatage est très difficile. En général, une préfiltration à un seuil d'environ 500 µm, est nécessaire pour éviter toute détérioration prématurée des membranes.

La microfiltration est adaptée pour le traitement des eaux souterraines à forte turbidité occasionnelle telles que les eaux karstiques. Elles sont issues du ruissellement à travers des terrains fissurés et sont très sensibles aux conditions météorologiques. Lors des précipitations, les paramètres tels que la turbidité, le nombre de germes et la quantité de matières organiques atteignent des valeurs extrêmes. Les traitements classiques de coagulation - décantation ne peuvent répondre efficacement à ces trop rapides modifications.

La microfiltration est utilisée pour le traitement des eaux de surface exemptes de micropollution et à titre de prétraitement des chaînes d'ultrafiltration et d'osmose inverse.

La microfiltration se substitue efficacement à l'étape de clarification. La réduction de la turbidité, de la micropollution minérale et des germes est remarquable. Par contre l'élimination des pesticides et des sous-produits d'oxydation n'est pas du domaine de la microfiltration.

La microfiltration a été mise au point par la société Veolia, anciennement Compagnie générale des eaux. La première réalisation industrielle a été installée à Bernay pour un débit d'environ 50 $m^3.h^{-1}$.

Paramètres	Turbidité	Fer total	Aluminium	Manganèse	Matières organiques	Germes totaux	Coliformes totaux
Rendement	> 99 %	> 95 %	> 95 %	> 97 %	> 70 %	> 90 %	100 %

***Tableau 10**- Rendements moyens d'élimination de la microfiltration.*
Ces valeurs sont optimales. Elles chutent si les concentrations des éléments répertoriés baissent dans l'eau brute.

4.3- Ultrafiltration

La porosité de la membrane est comprise entre 0,5 et 0,002 µm. La pression de service est en moyenne de 0,5 à 3 bars et la vitesse tangentielle de l'eau est 1 $m.s^{-1}$. Les ions sont en partie retenus en amont de la membrane ce qui provoque un colmatage et dans certaines circonstances une légère polarisation de concentration.

L'ultrafiltration permet la rétention de la totalité des particules en suspension, des colloïdes et des micro-organismes, y compris les virus. Comme la microfiltration, l'ultrafiltration n'élimine pas les micropolluants organiques. Ce procédé peut être utilisé seul ou en association avec le charbon actif en poudre. On a alors le procédé CRISTAL (combinaison de réacteurs intégrant séparation par membranes et adsorption des liquides).

Le choix est fonction de la qualité de la ressource. Le procédé d'ultrafiltration Ondeo-Degrémont se répand dans de nombreuses unités de production d'eau potable dans le monde. La capacité maximale installée est fonction du nombre de modules installés et organisés en racks.

Un automate gère les opérations de mise en route, d'arrêt et les fréquences de rétrolavage qui sont détectées par pressostat. Le procédé est contrôlé par un ensemble de capteurs de débit, de pression et de température.

Qualité de la ressource	Place de l'ultrafiltration
A1, A2 Ammoniaque < 0,5 $mg.L^{-1}$ COT < 4 $mg.L^{-1}$ Algues < 5000/mL Présence de micropolluants organiques, de goûts et odeurs	1) CAP/UF 2) $O_3 + H_2O_2$ - CAP/UF 3) clarification + CAP/UF ou + O_3/H_2O_2 + CAP/UF
A2, A3 Ammoniaque > 0,5 $mg.L^{-1}$ COT > 4 $mg.L^{-1}$ Présence de micropolluants organiques, de goûts et odeurs	Pré-ozonation éventuelle + clarification + filtration - nitrification + CAP/UF

***Tableau 11**- Place de l'ultrafiltration en fonction de la qualité de la ressource.*
L'élimination des pollutions dissoutes telles que pesticides et COT par CRISTAL est plus performante que le procédé classique CAG.

L'ultrafiltration seule est préconisée pour des ressources A1 de qualité fluctuante. Le procédé CRISTAL autorise le traitement des ressources de type A2 et A3 contenant des pollutions dissoutes. L'injection du CAP se situe dans la boucle de recirculation. Les taux de traitement sont compris entre 10 et 20 $g.m^{-3}$. La compétition entre matières organiques et micropolluants est limitée. La cinétique d'adsorption est supérieure à celle des procédés conventionnels de filtration sur CAG ou d'injection de CAP dans le décanteur.

L'installation du procédé CRISTAL permet de supprimer la préchloration et de diviser les doses de chlore par quatre lors la désinfection. Il remplace efficacement la filtration sur CAG. Un rétrolavage horaire et un décolmatage chimique tous les trois mois sont recommandés. L'usine de potabilisation de Vigneux sur Seine illustre l'efficacité du procédé CRISTAL dont les rendements moyens d'élimination des pesticides de l'ordre de 97 % sont comparables à la filtration sur CAG (95 %). La différence tient dans la pérennité de l'efficacité du CRISTAL.

Paramètres	Eau brute SEINE	Eau traitée conventionnelle	Eau traitée membranes
Turbidité	5 - 50	0,1 - 0,2	< 0,1
Coliformes totaux	$10^3 - 10^4$	0	0
Phytoplancton en $N.L^{-1}$	$5.10^5 - 20.10^6$	$5.10^2 - 2.10^4$	0
COT en $mg.L^{-1}$	3,2 - 4	< 1 - 1.5	< 1
Atrazine en $\mu g.L^{-1}$	0,8 - 1.5	< 0,2 - 0,8	< 0,2
Saveurs en dilution	5 - 12	< 1 - 2	< 1

Eau traitée conventionnelle : clarification + O_3 + CAG
Eau traitée membranes : clarification + O_3 + CAP/UF
***Tableau 12**- Comparaison de l'efficacité entre les filières de traitement.*

4.4- Nanofiltration

On définit la nanofiltration pour les membranes qui ont un seuil de coupure en masse molaire de 250 daltons pour les molécules organiques. Ce seuil correspond à l'existence hypothétique de pores d'un diamètre proche de 1 nm.

La membrane est très efficace pour éliminer les petites molécules dissoutes telles que les pesticides, les acides humiques et fulviques précurseurs d'organochlorés et le carbone organique dissous biodégradable (CODB). Tout développement de biofilm dans le réseau de distribution est donc inhibé. La demande en chlore nécessaire pour assurer la désinfection est en nette diminution. Le passage global en sels est de 30 à 60 % pour les ions monovalents et de 5 à 15 % pour les bivalents. La nanofiltration est excellente pour la désulfatation et l'adoucissement.

L'usine de Mery sur Oise fût la première au monde à bénéficier de cette technologie. La nanofiltration se substitue à l'étape d'affinage par ozonation et filtration biologique sur CAG. Dans cette usine, on utilise des modules spiralés constitués de membrane composite. La pression de service est de 15 bars. Le taux de conversion Y est d'environ 85 %. L'eau filtrée sable subit un double prétraitement chimique et physique. Un réactif est injecté pour éviter la précipitation des ions sulfates qui pourraient colmater de manière irréversible les membranes. L'eau est microfiltrée deux fois sur des membranes de porosité 10 et 5 µm. Le post traitement consiste en un nettoyage périodique des modules à l'acide citrique et/ou à la soude.

Paramètres	Eau filtrée sable	Eau nanofiltrée	Abattement
COT en mg carbone.L^{-1}	4	0,4	90 %
COD en mg carbone.L^{-1}	3,6	0,4	89 %
CODB en mg carbone.L^{-1}	1,1	< 0,1	91 %
Consommation en chlore en $mgCl_2.L^{-1}$	3	0,18	94 %
Potentiel formation $CHCl_3$ en $mg.L^{-1}$	72,8	3	96 %
Potentiel formation TOX en $mg.L^{-1}$	320	40	87 %

***Tableau 13**- Efficacité de la nanofiltration.*

Paramètre	Arsenic	Plomb	Bromoforme	Chloroforme	Lindane	Atrazine	Phénol
Abattement	> 99 %	98 %	90 %	40 %	90 %	50 %	20 %

***Tableau 14**- Abattement des micropolluants par nanofiltration.*

4.5- Osmose inverse

La première usine utilisant le principe de l'osmose inverse a été installée dans l'île de Malte à Gharlapsi en 1982 par la société Polymetrics. Sa production nominale était de 20000 $m^3.j^{-1}$. Actuellement, cinq usines assurent l'approvisionnement en eau douce de l'île pour un total de 116400 $m^3.j^{-1}$.

Le procédé d'osmose inverse permet d'éliminer quasiment tout composé de l'eau. En effet, le passage global en sels est très faible (voir § 4.1.). En conséquence, la polarisation de concentration est forte. La filtration tangentielle limite ce phénomène, mais la fraction d'eau dessalée est amoindrie.

Le débit de perméat s'établit selon l'expression suivante qui suit l'équation de Darcy :

$$Q_p = K_p \frac{S}{e} (\Delta P - \Delta \Pi) K_t$$

avec - K_p : coefficient de perméabilité à l'eau de la membrane
- S : surface membrane - e : épaisseur membrane
- ΔP : différence de pression de part et d'autre de la membrane
- $\Delta \Pi$: différence de pression osmotique
- K_t : coefficient de température

Le débit de perméat progresse si la pression de service augmente. Pour obtenir des valeurs de taux de conversion compatibles avec un procédé industriel, la pression est comprise entre 15 et 80 bars. Si la couche de polarisation est trop importante, $\Delta \Pi$ augmente fortement ce qui provoque une baisse de Q_p. Toute élévation de température entraîne une augmentation de Q_p.

La concentration C_p du perméat est donnée par l'expression suivante :

$$C_p = \frac{Ks\psi Ce}{Kp(\Delta P - \Delta \Pi) + Ks}$$

avec - K_s : coefficient de perméabilité de la membrane au soluté
- $\Psi = \frac{Cm}{Ce}$: coefficient de polarisation

C_p permet de calculer la valeur du taux de rétention du système. On constate que C_p est indépendante de l'épaisseur de la membrane. Il est logique d'avoir un perméat de meilleure qualité si la pression de service augmente puisque cette valeur est au dénominateur. Toute élévation de température entraîne une baisse de viscosité de l'eau et en conséquence, une augmentation de la vitesse de diffusion des particules et ions. Si la concentration ionique de l'eau à traiter est trop élevée, la qualité du perméat se dégrade.

Les membranes généralement utilisées sont en polyamide non biodégradable de porosité 0,2 nm. Les prétraitements peuvent être, dans certains cas, très poussés pour éviter toute détérioration de la membrane.

5- APPLICATION A L'EAU USEE

Une nouvelle technologie, associant le traitement biologique et les membranes, est utilisée à l'échelle industrielle depuis 1997 à Villefranque dans le département des Pyrénées-Atlantiques.

Le procédé BRM (bioréacteur à membranes) réunit un bassin de boue activée classique à forte charge pour dégrader la pollution et un traitement physique de séparation par membranes d'ultrafiltration pour clarifier l'eau qui est d'excellente qualité constante. Il faut noter que le BRM est un process à membranes externes. En conséquence, la membrane remplace l'étape de clarification gravitaire donc toute difficulté de décantation des boues est abolie. Cette technologie permet de traiter les eaux résiduaires urbaines et industrielles, les lixiviats des décharges et de décontaminer les sols. La production d'eau potable est possible. Le BRM assure la dénitrification, la clarification et la désinfection finale.

Au niveau de l'installation de Villefranque, le débit nominal est de l'ordre de 200 $m^3.j^{-1}$ et la capacité épuratoire de 1200 EH. La pression de service est de 3 bars et la recirculation membrane-bassin d'activation possède une vitesse de 3 $m.s^{-1}$.

Les membranes sont en céramique, matériau qui leur procure une solidité exemplaire. Le seuil de coupure est compris entre 0,01 et 0,1 µm. Une régénération à la soude et à l'acide nitrique, pour respectivement éliminer les matières organiques et minérales, est effectuée tous les 4 mois.

	Eau brute	Eau traitée	Rendement
DCO	770	< 30	96 %
DBO_5	385	< 5	98,7 %
NH_4^+	100	< 2	98 %
MES	580	0	100 %
Coliformes	10^5	0	100 %

Les concentrations sont en $mg.L^{-1}$ et le nombre de coliformes en $UFC.mL^{-1}$.

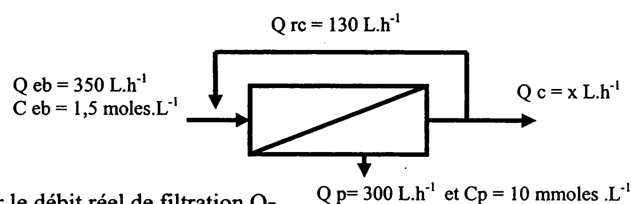
***Tableau 15**- Rendements épuratoires du procédé BRM.*

Ces valeurs satisfont remarquablement les nouvelles exigences législatives. De plus, étant 4 fois plus compacte qu'une station conventionnelle, cette installation est entièrement intégrée dans un bâtiment, copie conforme d'une maison basque rouge et blanche. Cette technologie est développée par la société Suez-Lyonnaise.

On a $Y = \frac{Q_P}{Q_{ALI}} = \frac{2,5}{3+0,75} = 66,7\%$ ou $Y = \frac{Q_P}{Q_{EB}} = \frac{2,5}{3} = 83,3\%$

Par définition, $R_m = 1 - \frac{C_P}{C_{ALI}}$ donc $C_{ALI} = \frac{C_P}{1-R_m} = \frac{0,5}{1-0,98} = 25 mg.l^{-1} = 25 g.m^{-3} = 5,43°F.$

5.3 Soit l'installation d'osmose inverse suivante:



- Calculer le débit réel de filtration Q_F.
- Calculer le taux de conversion Y de l'installation.
- Calculer Rm, le passage en sel Ps et le facteur de concentration Fc de l'installation.

On a $Q_F = Q_{eb} + Q_{rec} = 480 L.h^{-1}$

et le taux de conversion $Y = \frac{Q_P}{Q_{eb}}$ ou $\frac{Q_P}{Q_{ali}}$ donc $Y = \frac{300}{350} = 85,7\%$ ou $Y = \frac{300}{480} = 62,5\%$

Le rendement en une seule passe est de 62,5 % et le rendement total est de 85,7 %.

Calcul de C_C

- Si il existe une recirculation, on a : $Q_{ALI} = Qeb + Q_{RC}$ et $Qeb = Q_C + Q_P$

donc $Q_C = Qeb - Qp = 350 - 300 = 50 L.h^{-1}$

L'écriture des flux donne:

$$Q_{RC}C_{RC} + Q_C C_C + Q_P C_P = Q_{ALI}C_{ALI} = Q_{eb}C_{eb} + Q_{RC}C_{RC} \quad \text{avec } C_{RC} = C_C$$

donc $C_C = \frac{Q_{eb}C_{eb} - Q_P C_P}{Q_C} = \frac{(350x1,5) - (300x10^{-2})}{50} = 10,44 \text{ moles.L}^{-1}$

de même $C_{ALI} = \frac{Q_{eb}C_{eb} + Q_{RC}C_{RC}}{Q_{ALI}} = \frac{(350x1,5) + (130x10,44)}{480} = 3,92 \text{ moles.L}^{-1}$

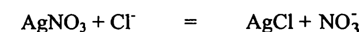
$R_m = 1 - \frac{C_P}{C_{ALI}} = 1 - \frac{0,01}{3,92} = 99,75\%$ $\quad P_S = \frac{C_P}{C_{ALI}} = \frac{0,01}{3,92} = 0,25\%$ $\quad F_C = \frac{C_R}{C_{ALI}} = \frac{10,44}{3,9} = 2,66$

5.4 On teste un module d'osmose inverse sur une saumure. Le dosage des Cl^- (prise d'essai de 100 mL) s'effectue par $AgNO_3$ de concentration 0,0282 M et chromate de K^+ comme indicateur.

	Q_P en $L.h^{-1}$	Q_{REC} en $L.h^{-1}$	Vol $AgNO_3$ en mL
Essai 1	30	125	9
Essai 2	32	235	9,4
Essai 3	30	280	14,65

Le débit d'alimentation de la pompe est fixé à 438 $L.h^{-1}$ et la pression de service est constante à 8 bars. Le dosage de l'eau brute diluée au 1/10 donne 13,25 mL.
- Calculer la concentration de l'eau brute en Cl^-.
- Calculer les valeurs de Rm et Y.
- Tracer la courbe Rm = f(Y). Interpréter cette courbe.

Concentration de l'eau brute



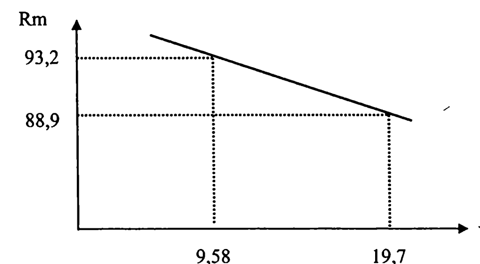
donc $C_{Cl^-} = \frac{C_{Ag^+} V_{burette}}{V_{Cl^-}} = 10 \frac{(0,0282x13,25.10^{-3})}{100.10^{-3}} = 0,0373 \text{ moles.L}^{-1} = 1,32 \text{ g.L}^{-1}$

Le volume du blanc a été négligé.

Valeurs de Rm et d'Y

On calcule Y en considérant le débit d'eau brute. On obtient les valeurs suivantes :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Y	9,584	15,76	19,73
Rm	93,20	92,88	88,88



Si Y augmente donc si le débit de perméat augmente, Rm diminue. La qualité du perméat se dégrade au fur et à mesure que progresse Y si la pression de service reste constante.

5.5 On étudie les courbes de flux de perméat d'une membrane d'osmose inverse en fonction de la pression d'alimentation, à débit de rejet constant et recirculation nulle.

Pression P en bars	10	11	12	13	14	15
Flux de perméation en 10^{-5} $m^3/m^2.s$	0,5	0,6	0,7	0,78	0,86	0,95

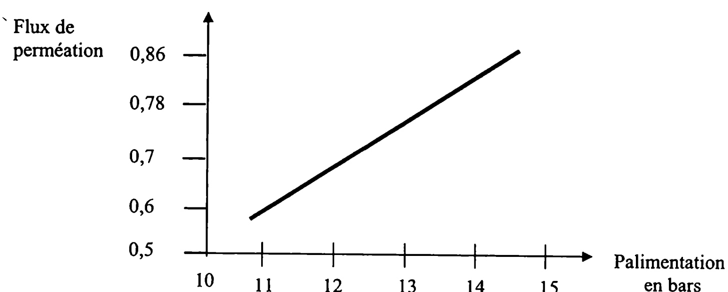
- Tracer la courbe Qp = f(P).
- Calculer la perméabilité de la membrane en tenant compte que $Qp = A(\Delta P - \Delta \Pi)$.

Par définition, on a $Qp = A(\Delta P - \Delta\Pi)$ (1)

avec ΔP = P transmembranaire = Pali - Pperméat
$\Delta\Pi$ = pression osmotique transmembranaire

(1) ⇒ $Qp = A(\text{Pali} - \text{Pperméat} - \Delta\Pi)$

donc $Qp = A\text{Pali} - A(\text{Pperméat} + \Delta\Pi)$ équation de la forme $y = ax + b$
La pente de la droite Qp = f(Pali) est égale à la perméabilité de la membrane.



On a donc $A = \frac{\Delta Q_P}{\Delta P} = \frac{(0,7 - 0,6).10^{-5}}{12 - 11} = 0,1.10^{-5} m^3.m^2.s\ bars$

5.6 On appelle Y le taux de conversion ou rendement en eau d'un module de filtration membranaire et Q_R débit du rétentat.

Donner l'expression de $\frac{Q_R}{Q_{EB}}$ en fonction de Y.

Le taux de conversion Y est équivalent à un rendement machine avec $Y = \frac{Q_P}{Q_{EB}}$.

En outre, on peut écrire que :

$$Y = \frac{Q_{EB} - Q_R}{Q_{EB}} = 1 - \frac{Q_R}{Q_{EB}} \Rightarrow \frac{Q_R}{Q_{EB}} = 1 - Y$$

Chapitre VI

ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Le charbon actif fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m^2 par gramme de charbon. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique. Les composés retenus sont les adsorbats et le charbon l'adsorbant.

La finalité de l'utilisation du charbon actif a évolué au cours du temps. De 1930 à 1975, ses applications chronologiques ont été la déchloration, la lutte contre les mauvais goûts puis la réduction des matières organiques dissoutes et des pesticides, et enfin la filtration biologique pour éliminer le carbone organique dissous.

1 - STRUCTURE DU CHARBON ACTIF

1.1 - Texture

La texture du charbon actif est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. Cette structure définit des pores à l'intérieur de la particule de charbon. Dubinin a classé les pores en trois catégories différentes.

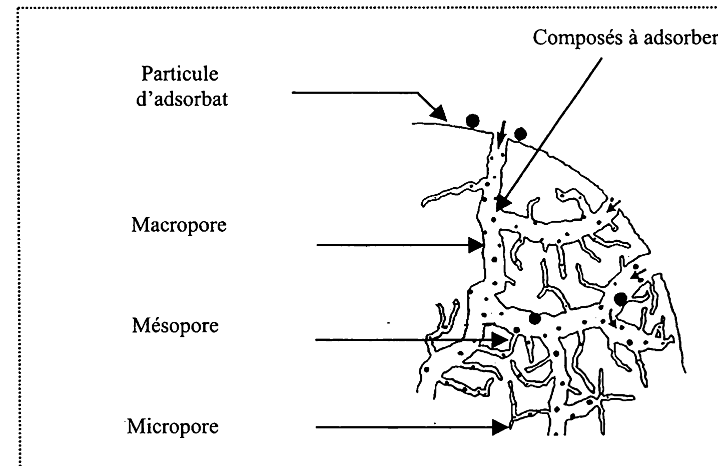


***Figure 1**. Schématisation de la structure du charbon actif.*

	Macropore	Mésopore	Micropore
Rayon en nm	50 - 100	1,8 - 2	< 1,8
Volume en mL.g^{-1}	0,2 - 0,8	0,02 - 0,1	0,15 - 0,5
Surface massique en m^2.g^{-1}	0,5 - 2	25 - 75	95 % surface totale

***Tableau 1**- Classement et caractéristiques des pores.*

La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés. En conséquence, les macropores n'ont aucun rôle dans ce processus. Les micropores représentant jusqu'à 95 % de la surface totale du charbon, sont les lieux d'adsorption. La taille des bactéries ne leur permettent pas de pénétrer à l'intérieur du charbon. Elles se développent en surface et forment un biofilm.

1.2 - Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que RCOOH et ROH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue.
Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et le potentiel électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires.

1.3 - Caractéristiques données par le fabricant

Fabricant	CHEMVIRON	NORIT	CECA	PICA
Désignation	F.300	ROW 0.8	B2GD	PICACTIF
Origine	minérale	tourbe	bois de pin	noix de coco
Taille effective	0,87	0,79	0,92	0,59
Coefficient d'uniformité	1,85	1,24	1,42	1,68
Friabilité	16,6	33	50	18,4
Cendres en %	8,1	6	3,45	3,7
Surface BET* en cm^2.g^{-1}	950-1050	900	1050	1100
Indice phénol	26	33	30	36
Indice d'iode	950	1000	1120	-
Nombre de mélasse en mg.g^{-1}	200	350-450	-	-
Détergents retenus en mg.g^{-1}	90	46	35	30

**BET : Brunauer – Emmet - Teller*

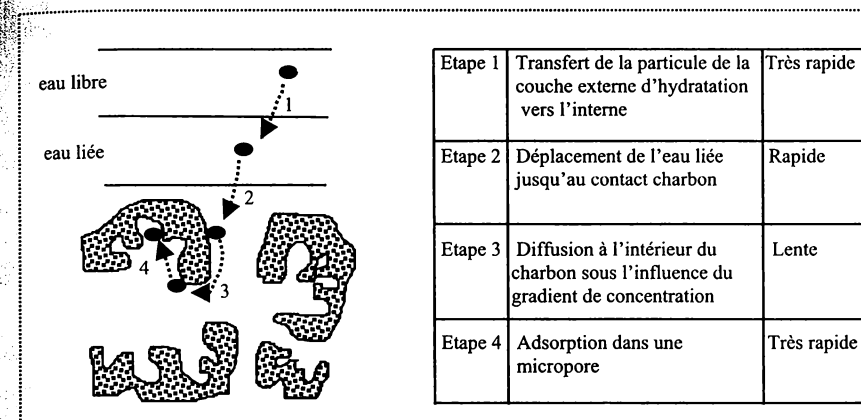
***Tableau 2**- Caractéristiques industrielles de quelques charbons actifs.*

Les données sont nombreuses. La taille effective permet de déterminer le volume d'eau nécessaire au lavage des filtres. L'attrition ou la friabilité indique la possibilité d'une régénération. La surface spécifique totale BET est déterminée par le test d'adsorption au diazote. Il s'agit d'une adsorption phase gaz-phase solide toujours supérieure à l'adsorption liquide - solide mise en jeu lors du fonctionnement du charbon actif. Le nombre de mélasse quantifie la capacité d'adsorption en molécules de haut poids moléculaire. La fixation des composés polaires est donnée par la quantité de détergents retenus par le charbon actif. L'indice phénol indique la capacité du charbon à fixer des solutés de nature aromatique tels que certains pesticides comme les triazines. Le charbon PICACTIF en est l'exemple de choix. Les courbes de perte de charge sont nécessaires pour le dimensionnement du filtre. Les courbes d'expansion du matériau lors des lavages donnent une idée de la production de fines.

2 - PHENOMENE D'ADSORPTION

2.1 - Cinétiques et forces d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif dénommé adsorbant. Ce processus comporte plusieurs étapes.



Etape 1	Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne	Très rapide
Etape 2	Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact charbon	Rapide
Etape 3	Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration	Lente
Etape 4	Adsorption dans une micropore	Très rapide

***Figure 2.** Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.*

On détermine lors de la deuxième étape, un coefficient de transfert K_f qui dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de 10^{-3} cm.s^{-1}. Celle-ci augmente si la granulométrie diminue. Par contre, elle chute si la masse moléculaire des solutés progresse car la diffusibilité moléculaire est restreinte. Cette étape limite la vitesse d'adsorption. La troisième étape fait intervenir un coefficient de diffusion D_s dont les valeurs extrêmes sont 10^{-8} cm^2.s^{-1} pour les composés simples comme le phénol et 10^{-12} cm^2.s^{-1} pour les macromolécules du type acide humique.

Le caractère spécifique ou non de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant permet de distinguer les forces mises en jeu. L'adsorption non spécifique est rendue possible par des forces d'attraction physique de type Van Der Waals. L'énergie de ces liaisons est faible de l'ordre de 5 kcal.mol^{-1}. Elles se créent entre le soluté et la structure cristalline carbonée hydrophobe du charbon actif. Il n'y a pas de modification de l'identité chimique de l'adsorbat. En conséquence, ce phénomène est réversible. Un relargage des molécules fixées est donc possible dans certaines conditions. De plus, l'adsorption non spécifique est d'une faible sélectivité vis à vis des solutés. Une compétition intermoléculaire existe entre les pesticides et les molécules composant le carbone organique total ou COT.

La formation de liaisons chimiques de forte énergie (25-400 kcal.mol^{-1}) se déroulent entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents en bordure des microcristaux de graphite. Ce processus est irréversible. Il s'agit de l'adsorption spécifique. La surface efficace d'un charbon actif est représentée par les plans de base aromatique

hydrophobe, lieu de l'adsorption non spécifique. Les forces d'attraction faibles sont responsables de la quasi totalité des propriétés de l'adsorbant.

2.2 - Modélisation mathématique

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (Q_e). Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques. Le modèle décrit par Freundich en 1926 donne l'équation suivante:

$$\frac{x}{m} = Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

avec - x : quantité d'adsorbat.
- m : masse d'adsorbant.
- Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre.
- K_f, n : constantes caractéristiques du charbon actif.
- C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit: $\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$. La constante K_f définit la capacité d'adsorption du charbon actif pour un micropolluant donné en $mg.g^{-1}$ quand C_e est de 1.

2.4 - Facteurs modifiant l'équilibre.

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité, avec laquelle le charbon actif fixe l'adsorbat, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Les interactions hydrophobes sont quasiment inexistantes. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 et par conséquence, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées. Cette relation entre adsorbabilité et solubilité est prouvée par la fixation différenciée de molécules possédant des chaînes aliphatiques de différente taille.

L'adsorption est un phénomène exothermique. En théorie, toute élévation de température en provoque une diminution. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20 °C.

3 - CHARBON ACTIF EN POUDRE

3.1 - Caractéristiques et mise en oeuvre

Le charbon actif en poudre est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de 10 à 50 µm. Sa masse volumique varie selon la fluidisation et le tassement du matériau. La fourchette des valeurs est de l'ordre de 200-600 $kg.m^{-3}$. Lors de sa mise en suspension, une acidification par injection de CO_2 en compense l'alcalinité. Tout le matériel doit comporter un revêtement anti-abrasion.

3.2 - Place dans la filière

Sa place est en tête de filière, au niveau du décanteur. Il est préconisé pour lutter contre les pointes de pollution temporaires ou accidentelles, de pesticides ou de toxiques divers. La dose d'ozone nécessaire dans le cas d'une interoxydation est alors réduite. En conséquence, le nombre de sous-produits d'ozonation diminue. Une utilisation combinée CAP/CAG permet d'augmenter la durée de vie des filtres CAG.

Le charbon actif en poudre est piégé dans le floc et éliminé avec les boues hydroxydes, où sa concentration atteint 1000-1500 $g.m^{-3}$. Les décanteurs à lit de boue, tels que le PULSATOR ou le DENSADEG, économisent 15 à 40 % de la dose de charbon à appliquer par rapport aux ouvrages statiques. En effet, le temps de contact entre l'adsorbant et les micropolluants est augmenté. L'équilibre d'adsorption est plus rapidement atteint. De plus, la concentration du réactif est importante dans le lit de boue. Les taux de traitement mis en oeuvre habituellement, sont compris entre 10 et 30 $mg.L^{-1}$.

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le CAG. Son surdosage est possible et sa cinétique d'adsorption est très élevée. Il est par contre perdu avec les boues, la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 $mg.L^{-1}$.

4 - CHARBON ACTIF EN GRAINS

4.1- Utilisation et buts.

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique, est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. Dans le cas de ces molécules, seuls les phénomènes physico-chimiques d'adsorption sont mis en jeu. L'efficacité d'un charbon dépend de sa nature, des caractéristiques du micropolluant (taille, solubilité) et des conditions hydrauliques de filtration. Il existe des compétitions interpolluants, comme par exemple entre les pesticides et le COT. La capacité d'adsorption pour un pesticide peut chuter d'un facteur 40 en cas d'eau à forte concentration en COT. Le phénomène de fixation étant réversible, la désorption des solutés adsorbés a lieu en cas de baisse de la concentration en micropolluants, ou d'augmentation en COT de l'eau à traiter. En pratique, on admet une fuite maximale de l'ordre de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ en pesticide.

L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable (CODB) fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon. Ce processus a été découvert dans les années 70 en RFA. La colonisation du filtre demande 1 à 2 mois. On trouve des bactéries hétérotrophes de morphologie bacillaire gram - comme les *Pseudomonas* et *Acinetobacter*, des bâtonnets Gram+ de la famille *Bacillus*, quelques coques Gram+ mais jamais de bactéries anaérobies strictes. Les rendements d'élimination du CODB varient respectivement de 20 à 30 % et de 50 à 80 % pour un différentiel de température de 8 à 18 °C. Les processus enzymatiques bactériens y sont étroitement liés. EBERHARDT et al. ont évalué que la biomasse consomme 100

$g\,C_{orga}.m^{-3}\,CAG.j^{-1}$ soit 4 $g.m^{-3}.h^{-1}$. Cette valeur a été déterminée par rapport à la consommation d'oxygène des bactéries.

Une interozonation diminue l'adsorption mais favorise la bioélimination. L'ozone casse les macromolécules en éléments plus biodisponibles. Par contre, l'hydroxylation des sites électrophiles renforce le caractère hydrophile des solutés. Cette augmentation de leur polarité et leur solubilité dans l'eau, inhibe toute adsorption hydrophobe sur charbon actif.

La nitrification de l'ammonium, la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actif en grains.

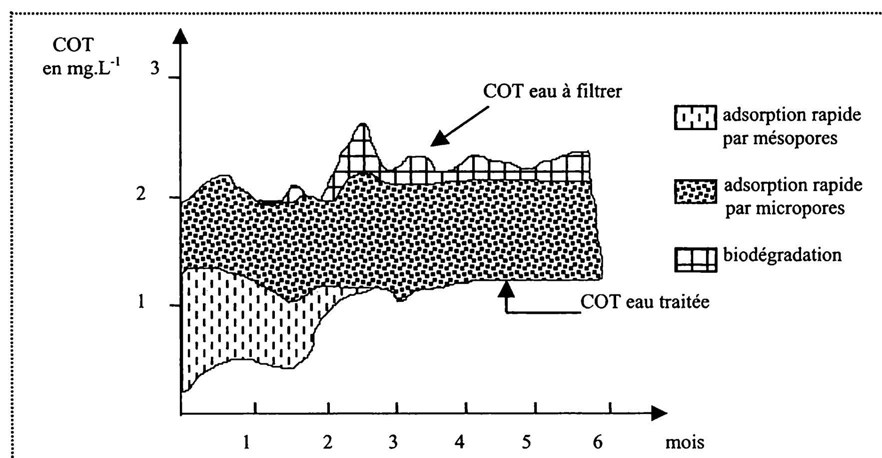


***Figure 3**. Modes de fonctionnement d'un filtre charbon actif en grain.*
Le mode d'adsorption physico-chimique est le seul à fonctionner pendant les 30 premiers jours. Les mésopores sont saturées au bout de trois mois. L'efficacité des micropores est durable sauf si l'eau brute présente de fortes concentrations en polluant. La biodégradation des matières organiques adsorbées permet une régénération de l'adsorbant.

4.2. Place dans la filière

Dans un premier temps, le charbon actif en grains a été mis en œuvre en premier étage de filtration, en lieu et place du sable. Les caractéristiques granulométriques nécessaires à cette fonction étaient incompatibles avec les phénomènes d'adsorption. La fréquence de lavage inhibait l'activité biologique.

Désormais, le charbon actif en grains est situé en deuxième étage de filtration en aval du sable. La granulométrie est de l'ordre de 0,5-0,8 mm en accord avec une adsorption correcte des solutés. La fréquence des rétrolavages est d'une à trois fois par mois. La mise en place d'un bicouche, permet d'augmenter la capacité de production de 20 à 30 %. Une hauteur de 1 à 2 m de matériau et une vitesse de filtration comprise entre 8 et 15 $m.h^{-1}$, sont préconisés les constructeurs. Un temps de contact de 10 minutes, calculé sur le débit moyen du mois de pointe, est à respecter. La forte hauteur de matériau autorise des fronts de filtration importants sans fuite excessive de polluants.

On peut également dimensionner en fonction du rapport volume de charbon sur le débit d'eau à traiter. Ce rapport est compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{6}$ avec un maximum de $\frac{1}{10}$ dans le cas d'une eau très peu chargée.

Le lavage des filtres à charbon actif est similaire à celui des filtres à sable. Il faut néanmoins prévoir une hauteur de garde suffisante entre le niveau supérieur du matériau et les goulottes d'évacuation des eaux sales en raison de la forte expansion du charbon.

EXERCICES

6.1 On étudie l'adsorption de la simazine sur du charbon actif en poudre. Pour cela, on réalise un jar test en mettant en jeu une dose croissante d'adsorbant en $mg.L^{-1}$ pour une concentration définie de pesticide de l'ordre de 0,15 $\mu g.L^{-1}$. On dose pour chaque bécher le résiduel de simazine en $\mu g.L^{-1}$.

Béchers	1	2	3	4
Dose de CAP	5	10	20	30
Résiduel	0,075	0,035	0,025	< 0,01

Les doses de CAP sont en $mg.L^{-1}$.
- En utilisant de l'équation de Freundlich, déterminer la valeur des deux constantes K_f et n.

L'équation de Freundlich s'écrit $Qe = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$ où $\log Qe = \log Kf + \frac{1}{n}\log Ce$

avec x = simazine adsorbée m = masse de CAP ajoutée

On a donc après calcul

Ce	log Ce	x/m 10^{-5}	log x/m
0,075	-1,125	1,5	-4,82
0,035	-1,456	1,15	-4,94
0,025	-1,6	0,63	-5,2
0,01	-2	0,47	-5,33

On trace la droite avec log Qe = f(log Ce)

Pour déterminer les coefficients de la droite, on écrit le système d'équation suivant:

$$\begin{cases} -4{,}94 = -1{,}456\,A + B \\ -5{,}33 = -2\,A + B \end{cases}$$

On en déduit les valeurs de A et B avec A = 0,717 et B = - 3,896

donc l'équation dè la droite s'écrit y = 0,717 x - 3,896

ce qui donne $\log\frac{x}{m} = 0{,}717 \log Ce - 3{,}896 = \log C_e^{0{,}717} - 3{,}896$

ou encore $\frac{x}{m} = C^{0{,}717}.10^{-3{,}896} = (1{,}27.10^{-4})C^{1/1{,}395}$ avec $K_f = 1{,}27.10^{-4}$ et n = 1,395

L'équation s'écrit donc $\frac{x}{m} = Qe = (1{,}27.10^{-4}).C^{1/1{,}395}$

6.2 Une usine traite 50000 $m^3.j^{-1}$. Le traitement comporte une étape de filtration sur CAG avec une vitesse de filtration de 12 $m.h^{-1}$ sur une hauteur de 1,5 m de matériau.

- Calculer la concentration maximale de COT en $g.m^{-3}$ dans l'eau brute pouvant être traitée par le filtre en mode biologique.
On assimilera le COT au carbone organique.

On a $V = Q/S$ donc $S = Q/V$ et $\text{Volume} = S \times h = \frac{Qxh}{V} = \frac{2083 x 1,5}{12} = 261\ m^3$

Or le CAG peut consommer 100 g $C_{orga}.m^{-3}.j^{-1}$

La capacité d'élimination est donc égale à 100 x 261 = 26100 $g.j^{-1}$

donc C_{EB} COT = capacité totale/ débit à traiter = $\frac{26100}{50000} = 0,522\ g.m^{-3}$

Au delà de cette concentration, le carbone organique en excès favorise la reviviscence bactérienne sur le réseau.

6.3 Une usine présente un débit moyen de 2500 $m^3.h^{-1}$ en hiver et de 3500 $m^3.h^{-1}$ en été. Le filtre à CAG possède une vitesse de 10 $m.h^{-1}$ et une hauteur de 1,8 m.
Vérifier le dimensionnement de ce filtre.

Un bon dimensionnement préconise soit :

- un temps de contact de 10 min sur Q moyen du mois de pointe.
- un rapport volume CAG/ Qeau compris entre 1/3 et 1/6.

Le volume du filtre est égal à $S \times h = \frac{Q x h}{V} = \frac{2500 x 1,8}{10} = 450 m^3$

donc temps de contact en été est de $\frac{\text{Volume}}{Q} = \frac{450}{3500} = 7\ \text{min}\ 42\ \text{s}$

Il faudrait en fait un volume de 580 m^3 pour accepter le débit d'été.
La deuxième règle de dimensionnement exige un volume compris entre 583 et 1167 m^3.

6.4 On étudie l'adsorption du nitro- 4 benzène sur du charbon actif en grains F 400.
On utilise l'équation de Langmuir soit : $Q_e = \frac{bq^oC_e}{1 + bC_e}$

avec Qe = quantité de composé adsorbé par unité de CAG à l'équilibre en µmol/mg.
Ce = concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre.
b = constante liée à l'énergie d'adsorption.
q^o = capacité ultime d'adsorption du CAG.

On obtient les résultats suivants:

Ce	5	8,33	11,62	14,94	44	70,55	80,5	137,8	151,06
Qe	80	108,8	128	137,2	192	210	213,3	249	252,6

- Linéariser l'équation de Langmuir.
- Calculer b et q^o.

On a $Q_e = \frac{bq^oC_e}{1 + bC_e} \Rightarrow (1 + bC_e)Q_e = bq^oC_e$

ce qui équivaut à $1 + bC_e = bq^o \frac{C_e}{Q_e}$

On a donc $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q^o}C_e + \frac{1}{bq^o}$ de la forme y = ax + b

L'ordonnée à l'origine donne la valeur de $1/bq^o$ et la pente de la droite donne la valeur de $1/q^o$.

On a donc :

Ce	5	8,33	11,62	14,94	44	70,55	80,5	137,8	151,06
Ce/Qe	0,0625	0,0765	0,091	0,109	0,223	0,336	0,377	0,553	0,598

La pente $1/q^o$ est égale à $\frac{\Delta \frac{C_e}{Q_e}}{\Delta C_e} = \frac{0,377 - 0,336}{80,5 - 70,55} = \frac{0,041}{9,95} = 0,0041206$ donc q^o= 242,7 µmoles.mg^{-1}

L'ordonnée à l'origine $1/bq^o$ est égale à 0,041897 avec q^o connu donc b = 0,098.

6.5 Linéariser l'équation de Langmuir d'une façon différente que l'exercice 6.4. Les données sont identiques.

On a $Q_e = \frac{bq^oC_e}{1 + bC_e}$ donc on peut écrire $(1 + bC_e)Q_e = bq^oC_e$ (1)

(1) $\Rightarrow$ $(1 + bC_e)\frac{1}{C_e} = \frac{bq^o}{Q_e}$ et donc $(1 + bC_e)\frac{1}{C_e bq^o} = \frac{1}{Q_e}$

On obtient $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{bq^o}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q^o}$ de la forme y = ax + b

L'ordonnée à l'origine $1/q^o$ donne la valeur de q^o c'est à dire de la capacité ultime d'adsorption.
La pente de la droite $1/bq^o$ donne la valeur de la constante b.

Précisions sur le modèle Langmuir

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant
- Chaque site ne fixe qu'une seule espèce adsorbée
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique quelque soit la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins ce qui implique que la surface est homogène et que les interactions sont nulles entre espèces adsorbées

---

PARTIE B : PROCEDES BIOLOGIQUES

Chapitre I

NOTION DE BIOMASSE

La croissance bactérienne en milieu constamment renouvelé, c'est à dire où le substrat arrive d'une façon plus ou moins uniforme tout au long du temps, est caractéristique des procédés d'épuration. La parfaite connaissance des phénomènes de croissance bactérienne et enzymatiques d'utilisation du substrat est difficile en raison de certaines approximations rendues obligatoires dans un souci de simplification.

1. CROISSANCE BACTERIENNE DISCONTINUE

1.1 - Etude de la croissance

La croissance d'une biomasse, placée dans des conditions idéales de culture peut se quantifier par l'expression suivante :

$N_1 = N_0 2^n$ avec - N_0 = nombre de bactéries au temps égal 0.
- N_1 = nombre de bactéries au temps t.

En milieu non renouvelé, la croissance bactérienne est discontinue. Elle se définit à l'aide des 3 paramètres reportés dans le tableau 1.

Paramètres	Unité	Définition	Formulation
Taux de croissance horaire r	h^{-1}	Nombre de divisions par unité de temps	$r = \frac{n}{\Delta t}$
Temps de génération G	h	Temps de doublement de génération	$\frac{t_1 - t_0}{n} = \frac{1}{r}$
Vitesse spécifique de croissance μ	h^{-1}	Accroissement de biomasse par unité de temps ramené à l'unité de biomasse	$\frac{dB}{B} \cdot \frac{1}{dt}$

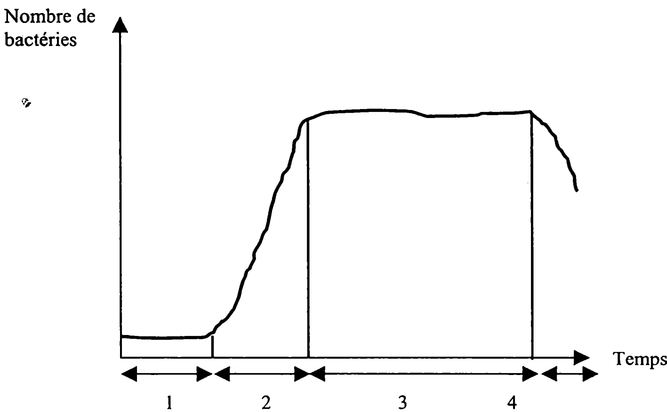
Avec n = nombre de divisions B = biomasse

***Tableau 1**- Paramètres de la croissance discontinue.*

Le paramètre μ peut être défini comme le coefficient directeur de la courbe ln B = f(t) en phase exponentielle. Pour cette raison, il est parfois appelé taux népérien de croissance.

La croissance discontinue peut se représenter par une courbe spécifique. On présuppose que les bactéries se seraient divisées toutes les heures au cours de leur phase de croissance. On distingue quatre phases spécifiques.

La représentation est la suivante :



Phases	Interprétation
Phase 1 : Latence	La vitesse spécifique de croissance est nulle. L'âge des bactéries et leur adaptation au milieu (induction enzymatique) expliquent cette période.
Phase 2 : Exponentielle	Elle permet de déterminer les paramètres r et μ qui sont sous la dépendance des conditions de l'environnement telles que pH, T°, nature et concentration des nutriments.
Phase 3 : Stationnaire	Le paramètre μ s'annule. Le nombre de bactéries vivantes reste constant. Elle s'attribue à l'épuisement du substrat, l'accumulation de déchets toxiques ou l'évolution défavorable des conditions physico-chimiques comme le pH.
Phase 4 : Déclin	La biomasse est dans la phase de respiration endogène ou d'autolyse. Le nombre de bactéries chute.

***Tableau 2**- Description des étapes de la croissance discontinue.*

1.2- Quantification du phénomène

En supposant que la masse biologique est proportionnelle au nombre, la modélisation générale de la courbe s'écrit : $\frac{dB}{dt} = (\mu - b)B_0$, avec :

- μ = vitesse spécifique de croissance.
- b = coefficient de mortalité.
- B = biomasse au temps t.
- B_0 = biomasse initiale.

Dans ce modèle, le paramètre μ dépend de la concentration des substrats utilisés pour la croissance. Monod, s'inspirant des lois de la cinétique enzymatique, a déterminé une expression quantifiant le phénomène.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S}$$

- S = concentration en substrat.
- K_S = constante de Monod.
- μ_{max} = vitesse maximale spécifique de croissance.
- μ = vitesse spécifique de croissance.

La constante de Monod, ou de demi saturation, a la dimension d'une concentration et correspond à la valeur pour laquelle $\mu = \frac{\mu_{max}}{2}$, dans le cas où S tend vers K_S. Il est à noter que l'élément, dont la teneur est limitante, règle la croissance.

La concentration en substrat ou en produit peut être calculée à un temps t quelconque par la relation : $\frac{dS}{dt} = -k[S] \Rightarrow \frac{dS}{S} = -kdt$ notée (1)

$$(1) \Rightarrow \int_{S_0}^{S} \frac{dS}{S} = -k\int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{S}{S_0} = -kt \quad \Rightarrow \quad [S] = [S_0]e^{-kt}$$

Le signe moins affectant S, provient du fait de sa disparition dans le réacteur. En appliquant le même raisonnement mathématique, l'équation $\frac{dB}{dt} = (\mu - b)B_0$ notée (2) devient :

$$(2) \Rightarrow B = B_0 e^{(\mu - b)t} \qquad \text{avec } \mu = \mu_{max}\frac{S}{K_S + S} \qquad \text{donc } B = B_0 e^{(\mu_{max}\frac{S}{K_S+S} - b)t}$$

Dans le cas des bassins d'épuration, la réalité est bien plus complexe. En effet, les bactéries ont à leur disposition une multitude de substrats. Le plus facilement assimilable est le premier utilisé si la bactérie en est capable. Ce modèle de croissance, exposé ci dessus, ne représente qu'incomplètement le phénomène réel. La connaissance des écoulements hydrauliques (hydraulicité) complète la cinétique enzymatique car les bassins des stations d'épuration sont des réacteurs à écoulement et à culture continus.

2 - GENERALISATION

2.1 - Notion de facteurs limitants

Pour permettre une croissance bactérienne, outre le carbone, interviennent les éléments nutritifs, l'oxygène, l'azote, le phosphore et les oligo-éléments. L'expression du taux de croissance doit tenir compte de ces données. En conséquence, on a :

$$\mu = \mu_{max} \frac{[Le]}{K_{Le} + [Le]} \cdot \frac{[N]}{K_N + [N]} \cdot \frac{[O_2]}{K_{O_2} + [O_2]} \cdot \frac{[P]}{K_P + [P]} \cdot \frac{[Ca^{2+}]}{K_{Ca} + [Ca^{2+}]} \cdots\cdots$$

Cette expression peut s'écrire sous la forme $\mu = f(\mu_{max})$, soit $\mu = \mu_{max} \prod_i \frac{[L_i]}{K_{L_i} + [L_i]}$. (3)

Le paramètre Le est la DBO_5 qui représente la fraction organique biodégradable. Il faut noter que l'expression 3 se simplifie si pour tout élément X, sa concentration [X] est

largement supérieure à K_X, alors $\frac{X}{K_X + X}$ tend vers 1. Alors, X n'intervient pas sur la vitesse de croissance. Dans le cas contraire, la croissance est ralentie et l'élément en cause est le facteur limitant.

Dans l'épuration des eaux usées, on admet les données suivantes comme valeurs des constantes de demi-saturation :

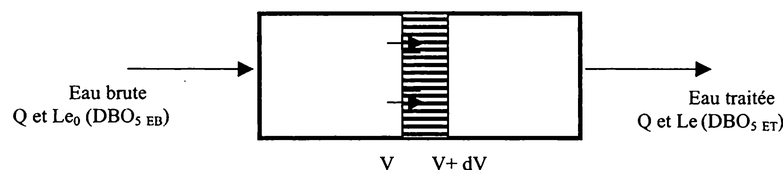
K_{Le}	K_N	K_P	K_{O2}
75 à 80	0,2	0,4	0,5

N symbolise NKT et P les orthophosphates. Les concentrations sont données en mg.L^{-1}.
***Tableau 3**- Valeurs moyennes des constantes de demi-saturation.*

Dans le cas d'une eau résiduaire urbaine classique, seule la valeur K_{O2} peut être éventuellement limitante pendant les périodes d'anoxie. Mais le but est d'alors induire la respiration nitrate pour dénitrifier la liqueur mixte. En conséquence, on peut simplifier l'expression (3) sous la forme: $\mu = \mu_{max} \frac{Le}{K_{Le} + Le}$. La croissance d'une biomasse épuratrice est donc directement fonction de la teneur en carbone mesurée par la DBO_5. Dans la plupart des cas, la teneur de l'eau brute , de l'ordre de 400 mg.L^{-1}, est fortement supérieure à la valeur limite de 80 mg.L^{-1}. Celle-ci est synonyme d'une carence nutritionnelle.

2.2- Configuration des bassins

Il faut considérer l'écoulement du substrat (eau usée) au sein du bassin sur une station d'épuration à boues activées. Il existe plusieurs modes de distribution du couple effluent-boue au sein d'un bassin (voir chapitre I partie D), mais seul le réacteur piston sera développé.
Un bassin qui reçoit son alimentation en mode piston correspond au schéma suivant :



Le bilan matière sur la DBO_5 ne peut être réalisé que sur un élément de volume dV du fait de l'hétérogénéité de la concentration de la pollution au sein du bassin (voir chapitre I partie D). On peut écrire :

Flux entrée + Flux production = Flux sortie + Flux variation interne notée (4)

$$(4) \Rightarrow Q[Le_V] - vdV = Q[Le_{(V+dV)}] + V\frac{dLe}{dt}$$

- v : vitesse de réaction par unité de volume en kg.m^{-3}.j^{-1} (unité normalisée).
- V : volume bassin.

A l'état stationnaire des réactions enzymatiques, il n'y a plus de variation de la DBO_5 en fonction du temps sur l'intervalle dV, donc $\frac{dLe}{dt} \longrightarrow 0$.

De plus, l'approximation linéaire de Le en V_0 valable pour dV suffisamment petit, s'écrit :

$$LeV + dV = Le(V) + \frac{dLe_V}{dV} dV$$

Cela consiste en fait à remplacer la courbe par sa tangente au point d'abscisse V_0.

$$(4) \Rightarrow \quad Q[LeV] - vdV = Q[LeV] + Q\frac{d[Le]dV}{dV}$$

$$(4) \Rightarrow \quad -vdV = Qd[Le]$$

En supposant une cinétique d'ordre 1, on a v = k[Le]. Dès lors, on peut écrire :

$$(4) \Rightarrow \quad -k[Le]dV = Qd[Le] \qquad \text{ce qui équivaut à } \frac{d[Le]}{Le} = -k\frac{1}{Q}dV$$

$$(4) \Rightarrow \int_{L_{e_0}}^{L_e} \frac{d[L_e]}{L_e} = -k\frac{1}{Q}\int_0^V dV$$

$$(4) \Rightarrow \quad Ln\frac{[Le]_{ET}}{[Le]_{EB}} = -k\frac{1}{Q}V \qquad \text{avec ET et EB : eau traitée et brute}$$

Or, le temps de séjour dans le bassin est égal au rapport $\frac{V}{Q}$.On en déduit :

$$(4) \Rightarrow \quad Ln\frac{[Le]_{ET}}{[Le]_{EB}} = -kt \qquad \text{donc} \qquad [Le]_{ET} = [Le]_{EB}e^{-kt}$$

La diminution de la DBO_5 ou de toute autre pollution suit donc une loi exponentielle en présupposant que la vitesse de réaction enzymatique suive une cinétique d'ordre 1. On retrouve l'expression déterminée au § 1.2 de ce chapitre. Par rapport au milieu non renouvelé, seule la notion de temps change. On a affaire ici au temps de passage ou de séjour hydraulique.

Le coefficient k varie avec la qualité de l'effluent et la température selon l'expression empirique suivante : $k_t = k_{20}\theta^{(t-20)}$ avec θ égal à 1,06 pour des températures comprises entre 20 et 30 °C, et 1,13 pour la fourchette 4 à 20 °C. On peut retenir que pour une eau usée brute, les valeurs de k varient entre 0,35 et 0,65 j^{-1}.

2.3 - Applications aux types de charge

Les stations en forte charge présentent un rendement d'épuration de la pollution carbonée de l'ordre de 85 %. La biomasse est en phase exponentielle. La boue, produite en quantité importante, est concentrée en matières organiques, donc très fermentescible.

La croissance bactérienne se caractérise par l'expression $\frac{dB}{dt} = (\mu - b)B_0$ notée (5).

Dans le cas présent, le substrat n'est pas limitant et la mortalité peut être négligée. En conséquence, on a b = 0 et $\mu = \mu_{max}$.

(5) ⇒ $$\frac{dB}{dt} = \mu_{max} B_0$$

L'élimination du substrat se quantifie par l'expression : $\frac{dLe}{dt} = -\frac{1}{Y}\frac{dB}{dt}$ notée (6).

avec - Y : coefficient de rendement cellulaire

- L_e : substrat en l'occurrence la DBO_5.

Or, la relation (5) permet de lier l'évolution de la biomasse avec la disparition du substrat, à savoir :

(6)⇒ $$\frac{dLe}{dt} = -\frac{1}{Y}\mu_{max} B_0$$

Si les extractions de boue sont constantes, la biomasse est constante, donc :

(6)⇒ $dLe = -\frac{1}{Y}\mu_{max} B_0 dt$ équivalent à $\int_{L_{e0}}^{L_e} dL = -\frac{1}{Y}\mu_{max} B_0 \int_0^t dt$

(6) ⇒ $Le_0 - Le = \frac{\mu_{max} B_0}{Y} t$ de la forme v = k[Le]

Cette expression est caractéristique d'une cinétique d'ordre 0. Le taux d'épuration varie linéairement avec le temps de séjour dans l'étage biologique. Or celui ci étant faible, le rendement épuratoire est limité à 80-85 % en ce qui concerne la pollution carbonée. La production de biomasse est de l'ordre de 1,1 kg de MVS par kg de DBO_5 éliminé.

Dans le cas des moyennes charges, la biomasse se trouve en phase de croissance ralentie et L_e est faible devant K_{Le}. La variation de biomasse s'écrit :

$$\frac{dB}{dt} = \mu_{max}\frac{Le}{K_{Le}} B_0 - bB_0 \quad \text{notée (7)}$$

L'élimination du substrat s'écrit, en négligeant la mortalité :

$$\frac{dLe}{dt} = -\frac{1}{Y}\frac{dB}{dt} = -\frac{1}{Y}\mu_{max}\frac{Le}{K_{Le}} B_0 = -\frac{\mu_{max}}{YK_{Le}} B_0 Le \quad \text{notée (8)}$$

Si la biomasse est constante, on a :

(8) ⇒ $\frac{dLe}{Le} = -\frac{\mu_{max} B_0}{YK_{Le}} dt$ équivalent à $\int_{L_{e0}}^{L_e} \frac{dL}{L} = -\frac{\mu_{max} B_0}{YK_{L_e}} \int_0^t dt$

(8) ⇒ $Ln\frac{Le}{Le_0} = -\frac{\mu_{max} B_0}{YK_{Le}} t$ donc $\frac{Le}{Le_0} = e^{-(\frac{\mu_{max} B_0}{YK_{Le}})t}$

Si on pose $k = \frac{\mu_{max}}{YK_{Le}}$, l'expression 8 devient $\frac{Le}{Le_0} = e^{-kB_0 t}$

L'expression (8) fait apparaître le paramètre K_{Le} d'une valeur comprise entre 75 et 80 $mg.L^{-1}$. Il s'agit d'une cinétique d'ordre 1. Le temps de demi réaction d'expression $\frac{\ln 2}{k}$, est indépendant de la concentration initiale Le_0.

Dans les usines de dépollution en aération prolongée, les besoins en O_2 sont très importants. En effet, une partie de la biomasse se trouve en phase de respiration endogène ou d'autolyse. En conséquence, la mortalité ne peut pas être négligée. On a donc :

$$\frac{dB}{dt} = (\mu - b)B_0$$

La disparition du substrat suit l'équation $\frac{dLe}{dt} = -\frac{1}{Y}\frac{dB}{dt}$ qui s'écrit :

$$\frac{dLe}{dt} = -\frac{1}{Y}(\mu - b)B_0 \quad \text{notée (9)}$$

On suppose que le substrat n'est pas limitant donc on a Le << K_{Le}. En conséquence, $\mu = \mu_{max}\frac{Le}{K_{Le}}$.

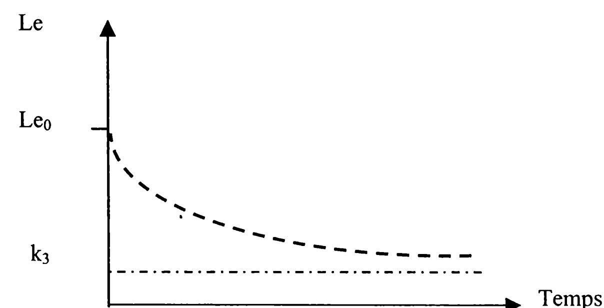
(9) ⇒ $\frac{dLe}{dt} = -\frac{1}{Y}(\frac{\mu_{max} Le}{K_{Le}} - b)B_0$ équivalent à $\frac{dLe}{dt} + \frac{1}{Y}(\frac{\mu_{max} Le}{K_{Le}})B_0 = \frac{b}{Y}B_0$

Cette dernière égalité est une équation différentielle de la forme L' + αL = β, que l'on peut résoudre en posant $\alpha = \frac{\mu_{max}}{K_{Le}Y}$ et $\beta = \frac{bB_0}{Y}$.

(9) ⇒ $Le = (Le_0 - \frac{\beta}{\alpha})e^{-\alpha t} + \frac{\beta}{\alpha}$ équivalent à $Le = (Le_0 - \frac{\frac{bB_0}{Y}}{\frac{\mu_{max}}{K_{Le}Y}})e^{-\frac{\mu_{max}}{K_{Le}Y}t} + \frac{\frac{bB_0}{Y}}{\frac{\mu_{max}}{K_{Le}Y}}$

(9) ⇒ $$Le = (-\frac{bK_{Le}B_0}{\mu_{max}} + Le_0)e^{-\frac{\mu_{max}}{YK_{Le}}t} + \frac{bK_{Le}B_0}{\mu_{max}}$$

Cette équation est de la forme $Le = k_1 e^{-k_2 t} + k_3$. On peut tracer l'allure de cette courbe pour avoir une idée de la cinétique de disparition du substrat dans le bassin.



En faible charge massique, pour un grand temps de réaction, on a $\lim_{t\to\infty} L_e = \frac{bK_{L_e}}{\mu_{max}} B_0$.

Cette valeur est proportionnelle au taux de mortalité b et inversement proportionnelle à la

vitesse spécifique de croissance maximale. La présence de b montre l'importance du phénomène de respiration endogène dans les stations d'épuration à faible charge ou en aération prolongée.

3 - BIODEGRADABILITE DE LA POLLUTION

3.1 - Rapport C/N/P

En mode aérobie, une croissance normale de la biomasse nécessite des apports de carbone, d'azote et de phosphore dans la proportion de 100/5/1. Les paramètres DBO_5 pour le carbone, NKT pour l'azote et Ptotal pour le phosphore, sont à prendre en considération.

Dans le cas d'un effluent urbain, on a : C/N/P $\Rightarrow$ DBO_5/NKT/P = 400/80/15 = 100/20/ 3,75. Aucune carence nutritionnelle n'est relevée. L'attention doit se porter sur les effluents industriels, souvent carencés en azote et/ou en phosphore. Un complément peut être réalisé au niveau d'un bassin tampon en tête de station par le biais d'une injection de NH_4Cl et de H_3PO_4.

3.2 - Rapport de biodégradabilité

Le rapport de biodégradabilité k est défini par $\frac{DCO}{DBO_5}$. Il représente la fraction de la DCO qui est biodégradable. Il est à remarquer que certains auteurs préfèrent employer le rapport $\frac{DBO_5}{DCO}$ qui indique directement la fraction de DBO_5 en pourcentages.

Valeurs de k	Fraction de DBO_5	Caractère de l'effluent
1,5	66,7 %	Spontanément biodégradable
2 à 3	33 à 50 %	Biodégradable à condition de mettre en place un traitement adéquat. Concerne un effluent urbain
> 5	< 20 %	Non biodégradable. Un traitement physico-chimique s'impose. Concerne un effluent industriel.

***Tableau 4**- Caractéristiques du rapport de biodégradabilité k.*

Chapitre II

CULTURES BACTERIENNES AEROBIES

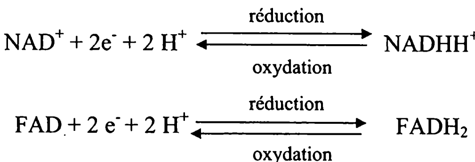
Les procédés biologiques aérobies sont nombreux tant qu'en épuration, qu'en potabilisation. Les phénomènes de dégradation du carbone, de nitrification suivie de dénitrification, sont appliqués au sein des boues activées et des biofiltres. Dans le domaine de l'eau potable, la nitrification existe dans une multitude de filière non conçue pour cette élimination. Le métabolisme oxydatif qui en découle, est à la fois à visée de fourniture énergétique et de biomolécules constructives pour la bactérie.

1- RAPPELS BIOCHIMIQUES

1.1- Définitions

Tout être vivant, et les bactéries en particulier, disposent au sein de leur métabolisme de deux voies bien distinctes. On retrouve les voies dissimilatrices (dissimilatives) et assimilatrices (assimilatives).

La première est à visée énergétique où le substrat devient l'accepteur final d'électrons au niveau de la chaîne d'oxydations cellulaires membranaire ou des transporteurs d'électrons cytoplasmiques. Le substrat est réduit en une série de produits sans que ceux ci soient en principe assimilés. On a la formation d'un potentiel membranaire convertible en ATP. Le transfert des électrons est rendu possible par des transporteurs spécifiques très variés. On peut en retenir les principaux comme le NAD^+ (Nicotinamide Adénosine Dinucléotide et le $FADH_2$ (Flavine Adénosine Dinucléotide) qui peuvent être utilisés au niveau des biosynthèses. Ces transporteurs existent sous forme réduite ou oxydée suivant le sens des réactions où ils interviennent.



$$NAD^+ + 2e^- + 2\,H^+ \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons}} NADHH^+$$

$$FAD + 2\,e^- + 2\,H^+ \underset{\text{oxydation}}{\overset{\text{réduction}}{\rightleftharpoons}} FADH_2$$

La voie assimilative ou assimilatrice est une voie de biosynthèse où le produit de la réaction biochimique est assimilable et incorporé dans des biomolécules.

La croissance bactérienne est le résultat d'un complexe équilibre entre les différentes voies métaboliques mêlant les sucres via la glycolyse, les acides gras par l'hélice de Lynen et les acides aminés grâce aux interconversions. Le moteur de tout métabolisme oxydatif est le cycle de l'acide citrique ou cycle de Krebs. C'est à son niveau que les transporteurs d'électrons et/ou d'hydrogène viennent se réduire. Leur réoxydation se déroule au niveau de la chaîne d'oxydations cellulaires intégrée dans la membrane cytoplasmique.

1.2- Assimilation de l'azote

L'assimilation de l'azote se fait par la forme ammonium, soit NH_4^+. Elle met en jeu un système d'entrée rendu possible par un pool d'enzymes différentes : la glutamine synthétase notée 1, la glutamate synthase notée 2, la glutamate déshydrogénase notée 3 et des aminotransférases notées 4.

Le processus s'établit comme suit :

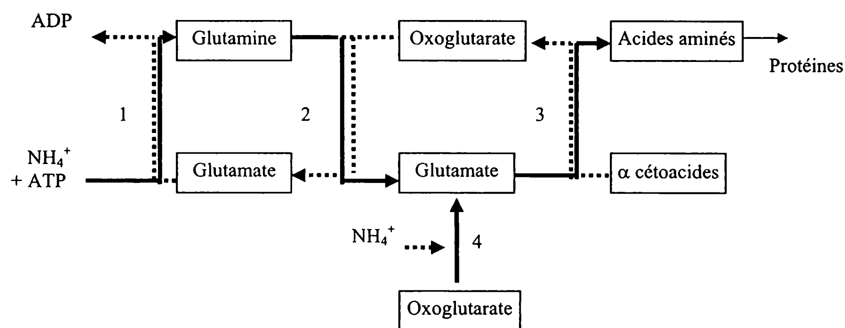


Schéma 1*- Voies d'assimilation de l'azote.*

2- ELIMINATION DU CARBONE

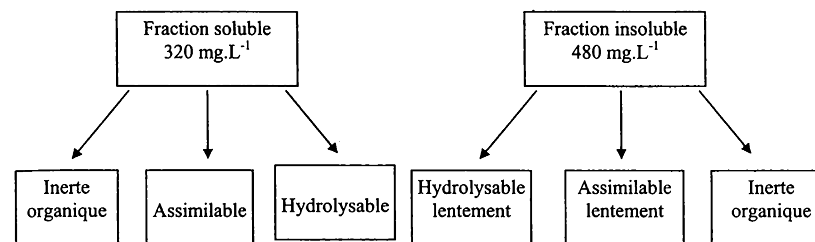
2.1- Généralités

Les paramètres mesurant la pollution carbonée et repris par la législation sont au nombre de 3 : DBO_5 (Demande biochimique en O_2), DCO (Demande chimique en O_2) et MES (Matières en suspension). Cette pollution est présente sous 3 formes physico-chimiques dans les eaux usées. En effet, on peut la subdiviser en fractions décantable, colloïdale et soluble.

	Fraction décantable	Fraction colloïdale	Fraction soluble
MES	2/3	1/3	-
DCO, DBO_5	1/3	1/3	1/3

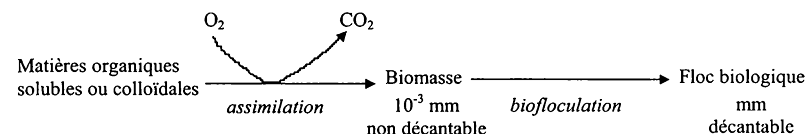
Tableau 1*- Répartition de la pollution carbonée.*

Elle peut également être répartie selon la nature de la pollution minérale ou organique. Les MES sont à concurrence des 2/3 minérales et du 1/3 organiques. Une étude plus fine de la DCO montre la répartition suivante :



Les parties assimilable ou hydrolysable de la fraction insoluble ne le sont que lentement. Leur dégradation nécessite leur adsorption par le floc biologique, puis leur hydrolyse par des enzymes exocellulaires.

Une simple décantation permet d'éliminer environ 30 % de la pollution carbonée. Le rendement en mode physico-chimique (coagulation-décantation) monte à 60 %, car la fraction colloïdale est touchée. L'élimination de la partie soluble rend obligatoire un traitement biologique.



2.2- Mesure de la pollution carbonée

La demande chimique en oxygène est la quantité de dioxygène consommée par les matières oxydables dans des conditions réactionnelles spécifiques. L'unité de la DCO est le mg $O_2.L^{-1}$ équivalente à la quantité de dichromate de potassium consommée par les matières dissoutes et en suspension d'un échantillon d'eau. Il s'agit de l'oxydation des matières réductrices contenues dans l'eau à analyser par un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu sulfurique, en présence de sulfate d'argent et de mercure, à ébullition pendant deux heures. L'excès de dichromate est dosé par une solution de sels de Mohr avec de la ferroïne (Norme NF T 90-101).

La connaissance de la valeur de la DCO est indispensable pour la réalisation de la DBO. Ces deux paramètres sont liés par le rapport de biodégradabilité. Il est à noter que la DCO n'est pas un paramètre de caractérisation de l'eau potable.

En ce qui concerne les eaux résiduaires urbaines, l'arrêté du 22/12/1994 exige une concentration maximale de 125 $mgO_2.L^{-1}$ et/ou un rendement de 75% avec une valeur rédhibitoire de 250 $mgO_2.L^{-1}$. Dans le cas d'exigences épuratoires plus poussées, la valeur limite de 50 $mgO_2.L^{-1}$ peut être requise. Conformément à la législation en vigueur, le paramètre DCO répond à la règle de la conformité à 95% du temps du rejet.

La demande biochimique en oxygène évaluée par la norme NF EN 1899-1, représente la quantité de dioxygène dissous consommée par les micro-organismes pour dégrader en mode aérobie les matières biodégradables présentes dans l'eau dans des conditions opératoires précises. En France, les laboratoires mesurent cette demande sur une durée de cinq jours notée DBO_5. Ce paramètre caractérise les capacités d'autoépuration des milieux aquatiques ainsi que leur qualité et de leur degré de pollution.

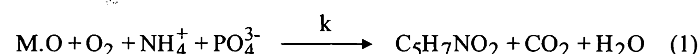
Les micro-organismes consommateurs de dioxygène peuvent être des bactéries de type hétérotrophe ou nitrifiante mais aussi des protozoaires présents dans l'échantillon d'eau à analyser. Les substances minérales réductrices comme les sulfures (S^{2-}), les sulfites (SO_3^{2-}) et les ions ferreux (Fe^{2+}) sont également consommatrices de dioxygène. Ces deux types de demande peuvent être notés respectivement DB_5 pour demande biologique en dioxygène et DAO pour demande en oxygène pour auto- oxydation.
En conséquence, on peut écrire que $DBO_5 = DAO + DB_5$. Le paramètre DAO prend toute son importance dans le cas des eaux usées industrielles. Dans le cas des eaux résiduaires urbaines, les phénomènes microbiologiques prédominent.

Les dispositions législatives pour les eaux usées urbaines exigent un rendement épuratoire de 70 à 80 % pour une charge polluante reçue par la station d'épuration respectivement de 120 à 600 puis supérieure à 600 kg $DBO_5.j^{-1}$. La demande biochimique sur cinq jours ne doit pas dépasser 25 $mgO_2.L^{-1}$ avec une valeur rédhibitoire du double. Si le milieu récepteur l'exige, la valeur maximale exigée est de 15 $mgO_2.L^{-1}$. La règle de conformité à 95% du temps s'applique à la DBO_5.

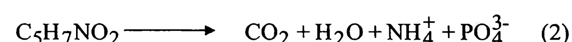
Les MES sont obtenues par filtration ou par centrifugation d'un échantillon d'eau. Le filtre est ensuite séché à 105°C afin d'éliminer l'eau. La pesée avant puis après séchage permet de déterminer les MES (Norme EN 872 : 1996). Les normes de rejet sont 35 $mg.L^{-1}$ sauf pour les lagunages (150 $mg.L^{-1}$) et la valeur rédhibitoire est de 85 $mg.L^{-1}$.

2.3- Quantification

Ce processus est symbolisé par les réactions suivantes :



$$M.O + O_2 + NH_4^+ + PO_4^{3-} \xrightarrow{k} C_5H_7NO_2 + CO_2 + H_2O \quad (1)$$



$$C_5H_7NO_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + NH_4^+ + PO_4^{3-} \quad (2)$$

Les réactions ne sont pas équilibrées car seul importe le type de produit et non la quantité. La réaction (1) correspond à la phase d'anabolisme ou d'accroissement de la biomasse. Le coefficient k symbolise l'efficacité d'utilisation du substrat par la biomasse pour sa croissance. L'autolyse ou respiration endogène est quantifiée par la réaction (2). Il s'agit du catabolisme.

Les bactéries hétérotrophes sont seules concernées par ces réactions car leur source de carbone est organique. La pollution carbonée soluble est éliminée en induisant la production de biomasse. Le rapport C/N/P, représenté par DBO_5/NK/P, nécessaire à une croissance équilibrée est de 100/5/1 en aérobie.

Différents auteurs ont proposé les équations suivantes pour quantifier les phénomènes d'anabolisme et de catabolisme.

- Anabolisme



$$C_{10}H_{19}NO_3 + 6{,}25O_2 + 0{,}25NH_4^+ + 0{,}25HCO_3^- = 4CO_2 + 5{,}75H_2O + 1{,}25C_5H_7NO_2 \quad (3)$$

La composition moyenne d'une eau résiduaire urbaine est donnée par $C_{10}H_{19}NO_3$ et la biomasse par la formule $C_5H_7NO_2$. En calculant les rapports massiques, il est immédiat que l'élimination d'un gramme de pollution nécessite 1 g d'O_2, consomme 6,2 °F de TAC et produit 0,7 g de biomasse.

- Catabolisme-Respiration endogène



$$6\,C_6H_{12}O_6 + 4\,NH_3 + 16\,O_2 = 4\,C_5H_7NO_2 + 16\,CO_2 + 28\,H_2O \quad (4)$$



$$4C_5H_7NO_2 + 20O_2 = 20CO_2 + 4NH_3 + 8H_2O \quad (5)$$

A partir des équations (4) et (5), on peut dégager la notion de fraction de DBO ultime utilisée pour la synthèse soit $a_1 = \frac{16O_2}{36O_2} = 0{,}45$. De même, la fraction de DBO_5 utilisée pour l'oxydation complète de la matière vivante s'écrit $a_2 = \frac{20O_2}{36O_2} = 0{,}55$. La proportion de biomasse synthétisée par masse de DBO5 ultime éliminée peut se quantifier par $a_3 = \frac{4C_5H_7NO_2}{36O_2} = 0{,}39$. En conclusion, l'élimination aérobie d'un kg de DBO s'effectue à hauteur de 45 % par la biosynthèse (anabolisme), de 55 % par la respiration endogène et donne lieu à la formation de 390 g de biomasse.

La mortalité bactérienne ne peut être négligée dans les stations en faible charge massique. Elle est égale à 0,7 g de biomasse par g d'O_2 consommé. On peut constater que la respiration endogène est une forte consommatrice d'O_2. La production de boues biologiques est d'autant plus faible lorsqu'elle est forte. Ce calcul amène une production de boues nulle. On atteint ici les limites de la théorie. En réalité, au niveau des systèmes d'épuration, les réactions sont partielles et plus particulièrement celle quantifiant la respiration endogène.

3- ELIMINATION DE L'AZOTE

3.1- Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote en milieu aquatique comporte selon la classification :

- des formes réduites (NH_4^+, Norganique) et des formes oxydées (NO_2^-, NO_3^-, Norganique),
- des formes minérales (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-) et des formes organiques (Norganique)

Ammonification	Assimilation	Fixation	Nitritation	Nitratation	Dénitrification
Norga ⇒ NH_4^+	NH_4^+ ⇒ Norga	N_2 ⇒ NH_4^+	NH_4^+ ⇒ NO_2^-	NO_2^- ⇒ NO_3^-	NO_3^- ⇒ N_2

Tableau 2- *Principales étapes du cycle de l'azote et principales formes associées*

L'ammonification correspond à une minéralisation. L'étape de fixation concerne les micro-organismes diazotrophes tels que les cyanobactéries. Cette phase n'existe pas dans les procédés d'épuration de l'eau. Il existe d'autres réactions ''secondaires'' du cycle de l'azote. On peut signaler la réduction dissimilative des NO_3^- en NH_4^+ et assimilative des NO_3^- en Norganique. La nitrification regroupe la nitritation et la nitritation. La dénitrification émet des composés de type oxydes d'azote (NOx) qui sont des gaz à effet de serre.

3.2- Méthodes de dosage

Les méthodes simples de dosage direct de l'élément azote sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. Le dosage de l'azote nécessite une minéralisation poussée puis un dosage de l'ammoniac ainsi formé par acidimétrie.

Forme	Méthode	Sensibilité en µg.L^{-1}	Interférences	Avantages	Inconvénients
NH_4^+	Bleu indophénol (NF T 90-015)	10	Particules, couleur, Cl^-, excès base ou acide	Simple	Phénol, instabilité réactifs
	Nessler (NF T 90-015)	400	Particules, couleur, Mg, Fe, Ca, CN	Simple	Présence Hg
	Electrodes	-	Amines volatiles	Suivi en continu	Lourd à mettre en ocuvre
NO_2^-	Diazotation (NF T 90-013)	1	Couleur, Fe, Hg, Ag, Cu	Simple	
	Electrodes	-		Suivi en continu	Lourd à mettre en oeuvre
NO_3^-	A220	40	Molécules organiques, NO_2^-, couleur	Simple	Matières organiques
	Acide chromotropique	100	Couleur, Ba, Pb, Se	Coloration 24 h	Faible sensibilité
	Acide nitrophénol disulfonique (NF T 90-045)	20	Matières organiques, Cl^-	Simple	Nécessite une dessiccation
	Dimethyl-2,6 phénol (ISO 7890/1-1986 F)	60	NO_2^-, Cl^-	Simple	
	Electrodes	-	Cl^-	Suivi en continu	Lourd en mettre en oeuvre

Tableau 3- *Méthodes de dosage de l'azote*

3.3- Ammonification

La réaction d'ammonification correspond à une minéralisation. L'azote organique devient, sous l'action de la biomasse, minéral de formule NH_4^+. L'azote organique noté Norga, dont la concentration est en moyenne de 20 mg.L^{-1}, se présente sous plusieurs formes dans l'eau usée urbaine.

N particulaire insoluble	N soluble réfractaire	N organique soluble ammonifiable
20 % soit 4 mg.L^{-1}	2 % soit 0,4 mg.L^{-1}	78 % soit 15,6 mg.L^{-1}

Tableau 4- *Répartition de l'azote organique de l'eau usée urbaine.*

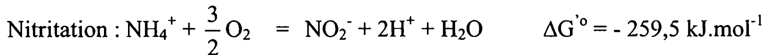
On constate que seuls 78 % de l'azote organique est réellement ammonifiable. En effet, 22 % sont résistants à ce processus, soit en raison de leur nature particulaire qui rend compte de leur décantation au sein des ouvrages, soit à cause de leur caractère réfractaire.

3.4- Assimilation

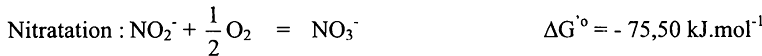
L'entrée de l'azote se fait selon le schéma réactionnel présenté au § 1.2. La quantité assimilée répond au ratio C/N/P égal à 100/5/1. En conséquence, l'azote consommé par la biomasse est de l'ordre de 5 % de la DBO_5 éliminée. Sur un effluent présentant un différentiel de DBO_5 de 380 mg.L^{-1}, le flux d'azote assimilé est de 19 mg.L^{-1}. Le rendement d'élimination est en moyenne de 20 %.
Une autre méthode d'évaluation est basée sur la production de boues. En effet, l'azote représente 10 % de la masse de MVS produite. Celle-ci est comprise entre 0,6 et 1,1 kg de MVS par kg de DBO_5, respectivement pour les stations en aération prolongée et en forte charge, en fonction de l'importance de la respiration endogène. En conséquence, l'azote assimilé est compris entre 6 et 11 % de la DBO_5 éliminée. L'assimilation est plus marquée dans les fortes charges massiques.

3.5- Nitrification

La réaction de nitrification se décomposent en deux étapes distinctes :



$$\text{Nitritation : } NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 = NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad \Delta G'^{o} = -259{,}5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\text{Nitratation : } NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 = NO_3^- \qquad \Delta G'^{o} = -75{,}50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les deux réactions sont à visée dissimilative. En effet, l'enthalpie libre dégagée permet la resynthèse d'ATP.

Les bactéries responsables de la nitritation en STEP appartiennent aux genres *Nitrosomonas* et *Nitrosococcus* et celles de la nitratation, aux *Nitrobacter* et *Nitrospira*. Ces bactéries se présentent en agrégats sous forme de zooglées ou de cystes. En STEP, elles ont tendance à s'attacher à des surfaces et à croître en amas serrés (clusters). Elles sont lithotrophes et utilisent l'énergie dégagée pour assimiler le carbone minéral (autotrophie) sous forme de

CO_2 grâce à la RuBisCo ou ribulose 1,5-diphosphate carboxylase, incorporée au cycle de Calvin. Or, le carbone minéral dissous en milieu aqueux est l'ion HCO_3^- pour les pH considérés. Ces bactéries possèdent une anhydrase carbonique qui transforment les HCO_3^- en CO_2, seul substrat possible pour la RuBisCo. L'incorporation du carbone minéral peut également se dérouler par l'intermédiaire de la phospho-énol-pyruvate carboxylase. En conséquence, un TAC trop faible de l'eau brute (< 5°F) peut inhiber la nitrification même si toutes les autres conditions, comme le pH, l'oxydation ou l'âge de boue, sont réunies. En particulier, la vitesse spécifique de croissance des bactéries dénitrifiantes est très faible. Un grand âge de boues permet de maintenir en place une telle biomasse.

En fait, la réaction de nitritation nécessite l'intervention de 2 enzymes et comporte le composé hydroxylamine comme intermédiaire.



$$NH_3 \xrightarrow{\text{Ammoniac monooxygénase}} NH_2OH \xrightarrow{\text{Hydroxylamine oxydase}} NO_2^-$$

Ce schéma réactionnel permet de préciser le véritable substrat de l'AMO : l'ammoniac NH_3. Ce composé est favorisé à pH alcalin, or la nitrification libère des H^+. Le pH optimal est compris entre 7,5 et 8. En outre, l'AMO renferme des ions Cu^{2+} qui sont piégés par des complexants comme la thiourée. Ce dernier réactif est utilisé comme inhibiteur de la nitrification lors de la mesure de la DBO_5.

En ce qui concerne les bactéries nitritantes, leur système membranaire oxydant le NO_2^- comprend une nitrite oxydoréductase, les cytochromes $a_1$et c_1, une quinone et une NADH déshydrogénase ce qui correspond à un processus dissimilatif.

Au niveau métabolique, chez les bactéries nitrifiantes, des études ont montré que 80 % de l'énergie dégagée par l'oxydation du NH_4^+ ou du NO_2^- sont utilisés pour générer du pouvoir réducteur indispensable à la fixation du CO_2, que de 2 à 11 % sont réservés à la croissance cellulaire et le reliquat de l'énergie est stocké sous forme de granules de poly-β-hydroxybutyrate, de polyphosphates et de glycogène. Pour ces raisons, leur μmax est très faible (0,02 à 0,03 h^{-1}) et leur temps de génération très long de l'ordre de 7 à 24 h pour les nitritants et de 10 à 140 h pour les nitratants.

Il est à noter que la vitesse de nitratation est supérieure à celle de nitritation. En conséquence, cette dernière réaction est l'étape limitante du phénomène nitrifiant. Une accumulation de NO_2^- dans le système est possible en raison de la grande sensibilité du genre *Nitrobacter* au pH acide.

L'équation globale du phénomène s'écrit :



$$NH_4^+ + 1{,}83 O_2 + 1{,}98 HCO_3^- = 0{,}021 C_5H_7NO_2 + 1{,}041 H_2O + 0{,}98 NO_3^- + 1{,}88 H_2CO_3$$

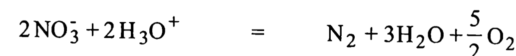
On constate par mg de $N-NH_4^+$ nitrifié :
- consommation de 4,18 mg d'O_2.
- production de 0,17 mg de biomasse.
- consommation de 0,7 °F de TAC.

3.6- Dénitrification

La dénitrification dissimilative est synonyme de la respiration nitrate en milieu anoxie. L'ion NO_3^- est l'accepteur final d'électrons au sein d'une chaîne d'oxydation. Les genres bactériens concernés sont *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Thiobacillus* et *Pseudomonas*. Ces derniers sont majoritaires dans les procédés de traitement des eaux potables ou usées. Ils sont hétérotrophes et présentent une forte vitesse de croissance. Néanmoins, le phénomène de dénitrification peut être, en théorie, à la fois à visée assimilative ou dissimilative. La voie assimilative est négligeable dans les procédés de traitement des eaux. Mais, l'ammonification dissimilatrice du NO_3^- en NH_4^+ procure une partie de l'azote à la biomasse pour leurs besoins métaboliques, on a donc assimilation et dissimilation simultanée.

Des enzymes nitrates réductases notées NR de différents types catalysent la réaction de dénitrification. Elles ne sont fonctionnelles qu'en anoxie ou en anaérobiose. Les NR sont induites par la présence de NO_3^- dans le milieu et par un signal déclenché par l'absence d'O_2 dissous. La NR de type A et B sont respectivement dissimilative et assimilative. Il faut noter que NRB est réprimée par NH_3, que NRA l'est par l'O_2 dissous et que NRB produit principalement des NO_2^-.
La NRA comporte 3 parties :
- α contenant du molybdène et des centres Fe-S.
- β responsable de l'attachement du système à la membrane.
- γ contenant un ou deux noyaux héminiques correspondant à un cytochrome.
Dans son intégralité fonctionnelle, l'enzyme aurait la configuration α2β2γ4. La présence des parties β et γ prouvent que ce phénomène biochimique est une respiration annexée à une membrane.

L'équation globale s'écrit:



$$2NO_3^- + 2H_3O^+ = N_2 + 3H_2O + \frac{5}{2}O_2$$

La dénitrification autorise une récupération de 2,85 g d'O_2 par mg de $N-NO_3^-$ dénitrifié.

Les micro-organismes vrais dénitrificateurs possèdent en outre une Nitrite Réductase qui procède à la réaction suivante:



$$2NO_2^- + 2e^- + 4H^+ = N_2O + 2H_2O$$

Le protoxyde d'azote N_2O a une durée de vie d'environ 150 ans dans l'atmosphère et est reconnu comme un gaz à effet de serre. Il participe à la dégradation de la couche d'ozone.
En résumé, une dénitrification complète nécessite 4 systèmes enzymatiques distincts :

Enzyme	Nitrate réductase	Nitrite réductase	Oxyde nitrique réductase	Oxyde nitreux réductase
Réaction	$NO_3^- \rightarrow NO_2^-$	$NO_2^- \rightarrow NO$	$NO \rightarrow N_2O$	$N_2O \rightarrow N_2$

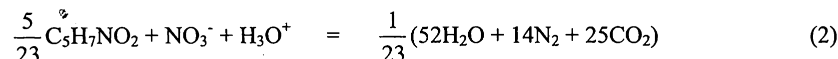
En pratique, les réactions réelles sont plus compliquées et on peut distinguer selon l'origine du carbone :

- Carbone organique issu de l'eau usée.



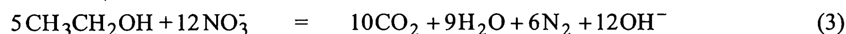
$$10NO_3^- + C_{10}H_{19}NO_3 \quad = \quad 5N_2 + 9CO_2 + NH_4^+ + 2H_2O + HCO_3^- + 10\,OH^- \quad (1)$$

- Carbone organique provenant de la biomasse : dénitrification endogène.



$$\frac{5}{23}C_5H_7NO_2 + NO_3^- + H_3O^+ \quad = \quad \frac{1}{23}(52H_2O + 14N_2 + 25CO_2) \quad (2)$$

- Carbone organique exogène : apport extérieur du type éthanol.



$$5\,CH_3CH_2OH + 12\,NO_3^- \quad = \quad 10CO_2 + 9H_2O + 6N_2 + 12OH^- \quad (3)$$

L'équation (2) quantifie le phénomène de dénitrification endogène qui peut se dérouler au niveau du clarificateur et provoquer des pertes de boues dans l'eau traitée, du fait de la flottation du floc par les bulles de N_2. La dernière équation reflète les apports de carbone organique indispensables à toute dénitrification menée en eau potable.

4. TYPES DE PROCEDES

L'assimilation et l'ammonification sont deux processus automatiques par toute biomasse. Ils n'exigent aucune condition particulière dans un traitement donné. Dans ce paragraphe, seules sont traitées nitrification et dénitrification.

4.1- Eau potable

La nitrification peut se dérouler au sein soit d'une filière classique, soit spécifique. Une biomasse fixée élimine les ions NH_4^+ par oxydation en milieu aéré. La dénitrification est autotrophe ou hétérotrophe. Un complément de carbone organique sous forme d'éthanol et de phosphore avec de l'acide phosphorique est indispensable. Le lecteur pourra utilement se reporter au chapitre 'Elimination de l'azote'.

4.2- Eau usée

La nitrification, réalisée par des bactéries autotrophes, nécessite le respect des conditions suivantes dans le cas d'un procédé à boues activées :
- Un âge de boues important. Ce paramètre est fonction de la température. En effet, il faut une valeur de 6 jours à 20 °C et 17 jours à 10 °C. L'âge critique en deçà duquel les bactéries nitrifiantes sont évacuées plus vite qu'elles ne se multiplient est de 4 jours. L'application d'un facteur de sécurité de 2,5 mène à un âge de 10 jours minimum.
- Un pH compris entre 6 et 8 pour un optimum de 8,5.
- Une teneur en O_2 dissous comprise entre 0,5 et 2 $mg.L^{-1}$.
- Un TAC de l'eau brute supérieur à 5 °F.

L'effet de la température est essentiel. La cinétique de la nitrification, d'une plage de 10 à 30 °C, varie quasi exponentiellement. Elle est deux fois plus élevée à 20 °C qu'à 10 °C. Les composés organosoufrés sont les inhibiteurs les plus toxiques pour la biomasse nitrifiante. Les valeurs de vitesse de nitrification varient énormément suivant les auteurs ou constructeurs dans la fourchette de 1,03 à 2 g $N.kg^{-1}MVS.h^{-1}$.

La dénitrification, réaction biochimique due à l'action de bactéries hétérotrophes telles que celles du genre *Pseudomonas* principal acteur du phénomène, nécessite le respect des conditions suivantes :
- Un âge de boues faible car la biomasse a une croissance rapide.
- Un pH compris entre 6 et 8 avec un optimum à 7.
- Une teneur en O_2 dissous très faible.
- Une DBO_5 suffisante pour satisfaire les besoins en carbone organique.

La valeur de la vitesse de dénitrification dépend de 2 paramètres essentiels : la température et le carbone organique disponible au niveau de la boue biologique et donc, des apports. Elle s'écrit, en anoxie :

$$V = k_1 .1{,}02^{(t-20)} \text{ ou } V = k_2 .1{,}047^{(t-20)} \qquad \text{avec } k_1 = 3{,}25 \text{ et } k_2 = 3{,}33$$

A 15 °C, On trouve des valeurs de 2,5 à 3 g $NNO_3^-.kg^{-1}MVS.h^{-1}$. Le facteur k est fonction de la charge massique de l'installation et les expressions $1{,}02^{(t-20)}$ou $1{,}047^{(t-20)}$correspondent à un coefficient correcteur dépendant de la température t. Si le rapport $\frac{DBO_5}{NK}$ est inférieur à 1,6, le carbone organique est limitant et la vitesse ne pourra dépasser la valeur de 0,5 g $NNO_3^-.kg^{-1}MVS.h^{-1}$.

L'expression de la vitesse n'est valable qu'en milieu anoxie. Or, le phénomène de dénitrification existe simultanément à la nitrification en phase aérobie. Cela est rendu possible par l'existence d'un gradient de concentration décroissant en O_2 dissous de l'extérieur vers l'intérieur au sein du floc biologique. On peut retenir une valeur moyenne de 0,4 à 0,5 g $NNO_3^-.kg^{-1}MVS.h^{-1}$. Il faut évidemment tenir compte de ces valeurs lors des dimensionnements des bassins pour les stations d'épuration appliquant le principe des boues activées.

En conclusion, les phénomènes de nitrification et de dénitrification, avec leurs conditions optimales respectives, sont tout à fait contradictoires.

En conséquence, les constructeurs ont imaginé baser leur procédé sur l'alternance spatiale et/ou temporelle des phases d'aération et d'anoxie.

La première possibilité exige la mise en place deux bassins distincts.
Le bassin d'anoxie est en tête de filière. Il est le lieu de la dénitrification . L'apport en NO_3^- est assuré par la recirculation de liqueur mixte ou recirculation nitrate. La biomasse dénitrifiante privée d'O_2, dont les besoins en carbone organique sont satisfaits par l'arrivée d'eau prétraitée, recircule du clarificateur vers le bassin d'anoxie. Le bassin d'aération assure la nitrification et l'élimination de la majeure partie de la pollution carbonée.
Cette configuration nécessite une recirculation de liqueur mixte de l'ordre de 150 à 400 % du débit d'eau brute afin de respecter les conditions d'anoxie et un rapport $\frac{C}{N}$ suffisant. Un rendement d'élimination des NO_3^-, qui s'exprime par l'expression $\frac{r+c}{1+r+c}$, est au maximum de 85 %, obtenu pour r = 1,5 et c = 4. En conséquence, pour augmenter ce pourcentage, il faut assurer une dénitrification au sein du bassin d'aération par syncopage, en ayant

toujours des NO_3^- en fin de période d'arrêt des aérateurs pour éviter tout risque d'anaérobiose dans le bassin d'anoxie.

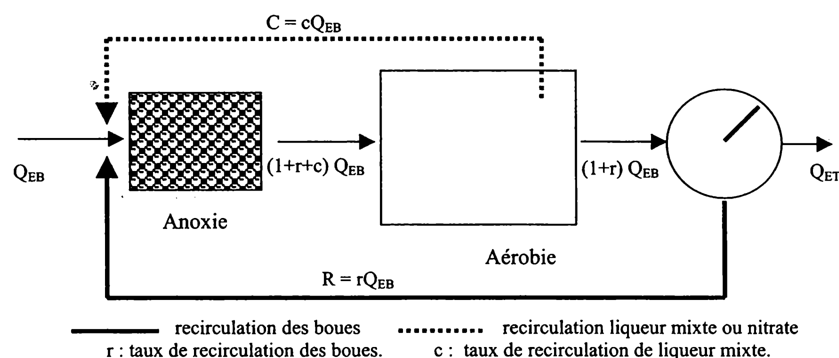


***Schéma 2**- Configuration d'une station à bassin d'anoxie en tête.*

Le dimensionnement du volume d'anoxie peut se calculer à partir , soit de la vitesse de dénitrification, soit du temps de contact d'expression $\frac{\text{volume}}{R+Q+C}$ qui doit être compris entre 1 et 2 heures. En général, le volume représente 25 % du volume total nécessaire à l'épuration. On préconise un brassage faible de puissance de 3 à 8 $W.m^{-3}$.

L'alternance temporelle permettant une nitrification-dénitrification en bassin unique est la deuxième possibilité. Les conditions optimales sont un âge de boues supérieur à 10 jours, une majoration de 30 % de l'aération par rapport à la seule élimination de la pollution carbonée, le respect d'un temps minimal d'anoxie de l'ordre de 8 à 10 heures par jour et un taux de boue d'environ 3 g $MVS.L^{-1}$. Il est indispensable de prévoir un ouvrage de dégazage entre le bassin d'aération et le clarificateur. La régulation de l'aération peut se concevoir, soit par horloge, soit par sondes oxymétriques ou rédox. Sur les petites stations d'épuration, un réglage par horloge est recommandé pour des raisons économiques et de maintenance des sondes.

Le réglage par horloge demande, en premier lieu, de calculer le temps d'aération supplémentaire pour permettre l'élimination de l'azote. Dans le cas d'arrêts longs, on fixe des périodes d'anoxie en se basant sur les heures de pointe d'EDF. On complète ensuite le programme d'aération par des arrêts courts (45 minutes minimum) en respectant les variations de charge reçues le long de la journée. Il est à noter que si le temps d'aération est compris entre 12 et 16 heures, il est préférable de prévoir des temps d'arrêts plus courts.

Le réglage par sondes exige le respect des consignes suivantes pour l'implantation du capteur :
- 1 sonde par tranche de 1500 à 2500 m^3.
- Distance entre sonde et système d'aération compris entre 3 et 5 m.
- Immersion entre 0,5 et 1,5 m.

Les seuils minimum et maximum, selon le système de régulation choisi, sont répertoriés da -ns le tableau ci-dessous.

	Seuil bas	Seuil haut
Sonde O_2	0,3 à 1 $mg.L^{-1}$	0,8 à 3 $mg.L^{-1}$
Sonde rédox	+ 150 mV/EHN	+ 350 à + 400 mV/EHN

***Tableau 5**- Valeurs des seuils bas et haut suivant le mode de régulation.*

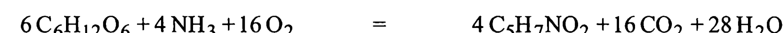
Il est à noter que la mise en place de temporisations sont indispensables surtout pour la régulation O_2. Celle affectée au seuil bas permet d'atteindre et de maintenir l'anoxie. Celle du seuil haut évite les redémarrages successifs et nombreux des aérateurs dès que la teneur en O_2 dissous baisse. Sans cette précaution, le nombre de démarrage-arrêt des aérateurs serait trop nombreux par heure et provoquerait une usure précoce des moteurs.

Les procédés à biomasse fixée sont à consulter au chapitre ''BIOFILTRATION''.

Une nouvelle génération de réacteurs à culture immobilisée en gel est apparue. La société DEGREMONT exploite ce procédé dénommé Pegazur sur la station d'épuration de Bellozane qui présente une capacité de 120.000 EH. Elle est située dans l'île de Jersey. Des biocubes d'une taille de 3 mm, constitué de gel fabriqué à partir de polyéthylène glycol (PEG) non biodégradable, permet l'encapsulage des bactéries nitrifiantes. Ces cubes sont maintenus en suspension dans le bassin par une aération fines bulles. Un système de séparation évite leur passage au niveau du clarificateur. La cinétique de nitrification est multipliée par 3 par rapport à celle d'une biomasse libre, la charge éliminée quantifiée en $kgN\text{-}NH_4^+.m^{-3}.j^{-1}$ est doublée et la qualité de l'effluent traité est comparable à celle d'une boue activée faible charge possédant un volume d'aération 3 fois supérieur. Le procédé Pegazur est particulièrement adapté à la réhabilitation des stations d'épuration.

EXERCICES

2.1 Calculer la DCO en $mg.L^{-1}$ d'un gramme de glucose.



$$6\,C_6H_{12}O_6 + 4\,NH_3 + 16\,O_2 = 4\,C_5H_7NO_2 + 16\,CO_2 + 28\,H_2O$$

On a 16 n glucose = 6 n O_2 donc $n\,O_2 = \frac{16}{6}\,n\,\text{glucose}$ avec $n\,O_2 = \frac{mO_2}{MMO_2}$

donc $m\,O_2 = \frac{16}{6}\left(\frac{m\,\text{glucose}}{MM\,\text{glucose}}\right)MM\,O_2 = \frac{16}{6}\left(\frac{1}{180}\right)32 =$ 0,474 g d'O_2 par gramme de glucose.

Il est à noter que le glucose, composé non toxique (cela serait connu), présente une forte DCO et DBO_5. Cela signifie qu'un déversement de glucose dans une rivière provoquerait un effondrement de la teneur en O_2 dissous et la mort des poissons !

2.2 Selon la norme NF EN 1899, la DBO_n exprimée en $mgO_2.L^{-1}$ est donnée par l'expression suivante :

$$DBO_n = \left[(C_1 - C_2) - (\frac{V_t - V_e}{V_t})(C_3 - C_4)\right]\frac{V_t}{V_e}$$

- En reprenant les notations de la norme, démontrer cette formule.

Les notations de la norme sont :

- C_1 : concentration d'O_2 dissous dans une des solutions d'essai à t = 0
- C_2 : concentration d'O_2 dissous de cette solution d'essai après n jours
- C_3 : concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc à t = 0
- C_4 : concentration d'O_2 dissous de la solution du blanc après n jours
- V_e : volume d'échantillon • V_t : volume total de l'essai • V_d : volume d'eau de dilution

On pose les paramètres suivants :

- X_0 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 0
- X_5 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 5 jours

On peut écrire en considérant les quantités de dioxygène :

Quantité O_2 essai = quantité O_2 échantillon + quantité O_2 eau de dilution notée (1)

Au moment du remplissage (1) s'écrit $C_1V_t = X_0V_e + C_3V_d \Rightarrow X_0 = \frac{C_1V_t}{V_e} - \frac{C_3V_d}{V_e}$

Au bout de cinq jours (1) s'écrit $C_2V_t = X_5V_e + C_4V_d \Rightarrow X_5 = \frac{C_2V_t}{V_e} - \frac{C_4V_d}{V_e}$

Or, la consommation de dioxygène de l'échantillon est donnée par l'expression $X_0 - X_5$ notée (2)

$(2) \Rightarrow X_0 - X_5 = (\frac{C_1V_t}{V_e} - \frac{C_3V_d}{V_e}) - (\frac{C_2V_t}{V_e} - \frac{C_4V_d}{V_e}) = \frac{V_t}{V_e}(C_1\text{-}C_2) - \frac{V_d}{V_e}(C_3 - C_4) = DBO_5$

avec $V_t = V_e + V_d$ donc $V_d = V_t - V_e$

$(2) \Rightarrow DBO_5 = \frac{V_t}{V_e}(C_1\text{-}C_2) - (\frac{V_t - V_e}{V_e})(C_3 - C_4)$

On multiplie le 2ème membre de l'expression par le rapport $\frac{V_t}{V_t}$ pour factoriser par $\frac{V_t}{V_e}$

$(2) \Rightarrow DBO_5 = \frac{V_t}{V_e}(C_1\text{-}C_2) - (\frac{V_t - V_e}{V_e})(C_3 - C_4)\frac{V_t}{V_t} = \frac{V_t}{V_e}[(C_1\text{-}C_2) - (\frac{V_t - V_e}{V_t})(C_3 - C_4)]$

2.3 - Etablir la relation $\frac{r + c}{1 + r + c}$ dans le cas d'une configuration d'un bassin d'anoxie en tête.

Hypothèses : - $[NO_3^-]_{EB} = 0$ - Dénitrification endogène = 0
- Dénitrification totale en zone anoxie

Le rendement de dénitrification est donné par l'expression $\eta = \frac{\text{flux dénitrifié en zone anoxie}}{\text{flux } NO_3^- \text{ produit}}$

avec flux NO_3^- dénitrifié = flux entrant en anoxie - flux sortant de l'anoxie = 0

On a aussi flux NO_3^- entrant $= \left(Q_{EB}[N\text{-}NO_3^-]\right) + \left(R[N\text{-}NO_3^-]\right) + \left(C[N\text{-}NO_3^-]\right)$ (1)

avec
- $\left(Q_{EB}[NO_3^-]\right) = 0$ - R = débit recirculation boues - C = recirculation nitrate
- $[N\text{-}NO_3^-]_{\text{recirculation nitrates}} = [N\text{-}NO_3^-]_{\text{boues}}$

On a donc

$(1) \Rightarrow$ flux NO_3^- entrant $= [N\text{-}NO_3^-]_{\text{recirculation nitrates}}(R + C)$ = flux NO_3^- dénitrifié

De plus, flux NO_3^- produit = flux NO_3^- sortant du bassin d'aération

donc, on peut écrire que flux NO_3^- produit $= [N\text{-}NO_3^-]_{\text{recirculation nitrates}}(Q + R + C)$

donc l'expression du rendement η devient $\frac{[N\text{-}NO_3^-](R + C)}{[N\text{-}NO_3^-](Q + R + C)} = \frac{rQ + cQ}{Q + rQ + cQ} = \frac{r + c}{1 + r + c}$

avec - r et c = taux de recirculation associés à R et C avec R = rQ et C = cQ

2.4 Selon l'ancienne norme, la DBO_n exprimée en $mgO_2.L^{-1}$ était donnée par l'expression suivante : $DBO_5 = F(T_0 - T_5) - (F - 1)(D_0 - D_5)$.

- Démontrer cette expression littérale en posant les paramètres suivants :

- T_0, T_5 : teneur en O_2 dissous de la solution d'essai à t = 0 et t = 5 jours
- $F = \frac{V_t}{V_e}$ avec V_t = volume flacon V_e = volume échantillon V_d = volume eau dilution
- D_0, D_5 : teneur en O_2 dissous de l'eau de dilution à t = 0 et t = 5 jours

---

On pose les paramètres suivants :

- X_0 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 0
- X_5 = concentration en O_2 dissous eau à analyser (échantillon) à t = 5 jours
- Quantité O_2 essai = quantité O_2 échantillon + quantité O_2 eau de dilution notée (1)

Au moment du remplissage à t = 0, (1) s'écrit : $T_0V_t = X_0V_e + D_0V_d \Rightarrow X_0 = \frac{T_0V_t - D_0V_d}{V_e}$

Au bout de cinq jours, (1) s'écrit : $T_5V_t = X_5V_e + D_5V_d \Rightarrow X_5 = \frac{T_5V_t - D_5V_d}{V_e}$

Or, la consommation de dioxygène de l'échantillon est donnée par l'expression $X_0 - X_5$ notée (2)

$$(2) \Rightarrow X_0 - X_5 = \frac{T_0V_t - D_0V_d - T_5V_t + D_5V_d}{V_e} = \frac{V_t}{V_e}(T_0 - T_5) - (D_0 - D_5)\frac{V_d}{V_e} = DBO_5$$

avec $\frac{V_d}{V_e} = \frac{V_t - V_e}{V_e} = \frac{V_t}{V_e} - 1 = (F - 1)$ et $\frac{V_t}{V_e} = F$

En conséquence, on peut écrire que $DBO_5 = F(T_0 - T_5) - (F - 1)(D_0 - D_5)$.

2.5 A partir de l'équation globale de nitrification, calculer :
- Quantité d'oxygène nécessaire.
- Production de biomasse.
- Consommation d'alcalinité.

Les calculs seront effectués pour 1 mg de $N-NH_4^+$ nitrifié.

L'équation s'écrit :



$$NH_4^+ + 1{,}83O_2 + 1{,}98HCO_3^- = 0{,}021C_5H_7NO_2 + 1{,}041H_2O + 0{,}98NO_3^- + 1{,}88H_2CO_3$$

1ère méthode

On utilise les rapports massiques, à savoir pour 1 mg de $N-NH_4^+$, il faut :

- $\frac{1{,}83 \times MM\ O_2}{MM\ N-NH_4^+} = \frac{1{,}83 \times 32}{14} = 4{,}18$ mg d'O_2 $\Rightarrow$ consommation de 4,18 mg d'O_2
- $\frac{0{,}021 \times MM\ C_5H_7NO_2}{MM\ N-NH_4^+} = \frac{0{,}021 \times 113}{14} = 0{,}17$ mg $\Rightarrow$ production de 0,17 mg de biomasse
- $\frac{1{,}91 \times MM\ HCO_3^-}{MM\ N-NH_4^+} = \frac{1{,}91 \times 61}{14} = 8{,}63$ mg HCO_3^- $\Rightarrow$ 0,7 °F de perte d'alcalinité

2ème méthode

On écrit les relations stœchiométriques, avec par exemple :

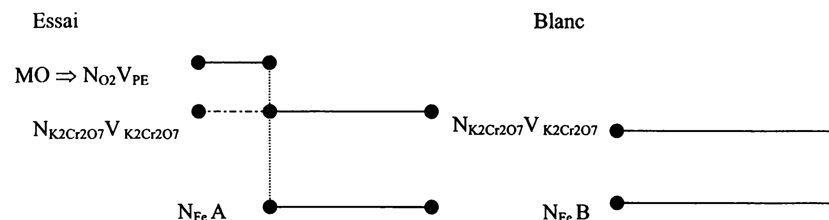
$$-\ 1{,}83\ n\ N-NH_4^+ = n\ O_2 \quad \Rightarrow m O_2 = 1{,}83\frac{m N-NH_4^+}{MM\ N-NH_4^+}MM\ O_2 = 4{,}18 \text{ mg d'}O_2\text{. mg}^{-1}N$$

2.6 Un vieux grimoire de chimie indique une méthode de détermination de la DCO non normalisée mais utilisant les mêmes réactifs à des concentrations spécifiques. La DCO se calcule à partir de l'expression suivante : DCO = 4 (B – A) en $mgO_2.L^{-1}$.

- Démontrer cette expression littérale.

Données : Le volume de prise d'essai noté V_{PE} est de 50 mL. On ajoute 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ à 0,008 $mol.L^{-1}$ et 10 mL d'H_2SO_4 concentré avec catalyseurs puis on porte à ébullition pendant 2 heures. On dose avec une solution de sels de Mohr à 0,025 $mol.L^{-1}$. On réalise un essai et un blanc dont les volumes à l'équivalence sont notés A et B.

Le schéma réactionnel peut se représenter sous la forme suivante :



En considérant l'essai, on peut écrire :

$\Rightarrow N_{K2Cr2O7}V_{K2Cr2O7} = N_{O2}V_{PE} + N_{Fe}A$ donc $N_{O2}V_{PE} = N_{K2Cr2O7}V_{K2Cr2O7} - N_{Fe}A$ (1) en Equivalents

En considérant le blanc, on peut écrire : $N_{K2Cr2O7}V_{K2Cr2O7} = N_{Fe}B$

$(1) \Rightarrow N_{O2}V_{PE} = N_{Fe}B - N_{Fe}A$ donc $N_{O2} = \frac{1}{V_{PE}}(N_{Fe}B - N_{Fe}A) = \frac{1}{V_{PE}}N_{Fe}(B - A)$ en Equivalents

L'équation $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ permet d'avoir la relation entre N_{O2} et M_{O2} soit $N_{O2} = 4M_{O2}$

De plus, on a $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \Rightarrow N_{Fe} = M_{Fe}$

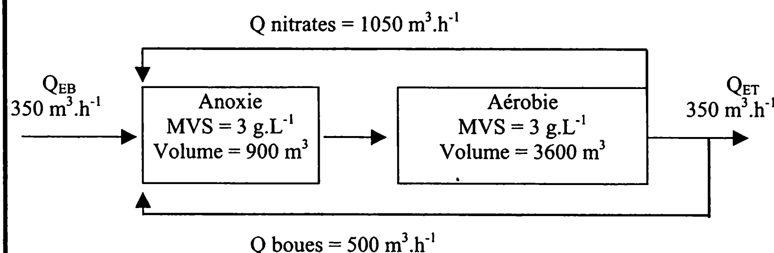
$(1) \Rightarrow [O_2] = \frac{1}{4}\frac{1}{V_{PE}}[Fe^{2+}](B - A)$ en $mol.L^{-1}$ = DCO

Pour passer en $mgO_2.L^{-1}$, on multiplie (1) par la masse molaire d'O_2 soit 32 et par 1000

$(1) \Rightarrow DCO = \frac{1}{4}\frac{1}{V_{PE}}32.1000.[Fe^{2+}](B - A)$ en $mgO_2.L^{-1}$ avec $[Fe^{2+}]$=0,025 $mol.L^{-1}$ et V_{PE}= 50 mL

$(1) \Rightarrow DCO = \frac{1}{4}\frac{1}{50}32.1000.0{,}025.(B - A) = 4(B - A)$ en $mgO_2.L^{-1}$

2.7 Soit le schéma de l'installation suivante :



La masse de nitrate à dénitrifier est de 230 kg $N.j^{-1}$ et le temps d'anoxie est de 10 heures.

- Calculer la vitesse de dénitrification en g de $N-NO_3^-$ par kg de $MVS.h^{-1}$ en zone d'anoxie et dans le bassin aérobie en période d'arrêt d'aération.

Calcul de rendement d'élimination des nitrates

On a $\eta = \dfrac{Q_{boues} + Q_{nitrates}}{Q_{EB} + Q_{boues} + Q_{nitrates}} = \dfrac{500 + 1050}{350 + 500 + 1050} = \dfrac{1550}{1900} = 0{,}815$ $\Rightarrow \eta = 81{,}5\ \%$

Le taux d'élimination des nitrates est donc de 81,5 %.

Calcul des vitesses

$$\text{Vitesse dénitrification zone anoxie} = \frac{\text{flux } NO_3^- \text{ entrant en zone}}{\text{biomasse x } 24} = \frac{0{,}815 \times 230}{3 \times 900 \times 24} = 0{,}00289 \text{ kg } NNO_3^-$$

soit 2,89 g de $N\text{-}NO_3^-$ par kg de $MVS.h^{-1}$

$$\text{Vitesse dénitrification zone aérobie} = \frac{\text{flux } NO_3^- \text{ entrant en zone}}{\text{biomasse x } 10} = \frac{(1 - 0{,}815) \times 230}{3 \times 3600 \times 10} = 0{,}000394 \text{ kg}$$

soit 0,39 g de $N\text{-}NO_3^-$ par kg de $MVS.h^{-1}$

2.8 Soit une station d'épuration dont les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau ci dessous :

DBO_5	N à dénitrifier	MES	$[MVS]_{BA}$	C_m	C_V
600	120	600	3,5	0,1	0,3

Les flux sont donnés en $kg.j^{-1}$ et [MVS] en $g.L^{-1}$.

- Calculer le temps total d'arrêt de l'aération pour dénitrifier en bassin unique.

Données : - Vitesse dénitrification en anoxie = 2,9 g de $N - NO_3^-$ par kg $MVS.h^{-1}$
- Vitesse dénitrification en aérobie = 0

Calcul du volume du bassin

On a $C_V = \dfrac{\text{charge } DBO_5}{\text{volume}}$ donc le volume $= \dfrac{\text{charge } DBO_5}{C_V}$ $\Rightarrow$ volume $= \dfrac{600}{0{,}3} = 2000\ m^3$

Calcul de l'azote à dénitrifier

Les MES sont à hauteur de 5 % sous forme d'azote soit 0,05 x 600 = 30 $kg.j^{-1}$.
Donc, le flux d'azote à dénitrifier est égal à (N à dénitrifier - 30) = 120 - 30 = 90 $kg.j^{-1}$

Calcul du potentiel de dénitrification

Potentiel dénitrification = Masse MVS x 24 x Vitesse = [MVS] x vol_{BA} x 24 x 2,9 = 487,2 kg $N.j^{-1}$

Calcul du temps d'anoxie

$$\text{Temps d'anoxie} = \frac{\text{flux N à dénitrifier}}{\text{potentiel}} = \frac{90}{487{,}2} = 0{,}1847 \text{ jours} \Rightarrow 4 \text{ heures } 26 \text{ minutes}$$

Temps total = temps d'anoxie + temps pour atteindre $[O_2]_{BA}$ nulle = 4h 26 min + 1h = 5 h 30 min

Le système d'aération devra apporter l'O_2 nécessaire à l'épuration en 18 heures. En tenant compte de la décroissance des teneurs en O_2 dissous lors des arrêts, il faut majorer de 20 % le temps d'anoxie calculé.

2.9 Des mesures de la pollution carbonée d'échantillons issus d'une station d'épuration urbaine ont donné les chutes de burette consignées dans le tableau qui suit.

Eau brute	Eau traitée	Blanc	Etalon	Etalonnage
3,8	9,6	9,9	8,95	10

- Vérifier la validité des mesures de la DCO.
- Calculer les DCO eau brute et eau traitée. En déduire le rendement d'élimination.
- Déterminer les dilutions à réaliser sur les échantillons pour mesurer la DBO_5.

Données : - V_0 = 0,1 mL - V_1 = chute de burette - V_2 = 5 mL

Concentration de la solution de sels de Mohr

$V_{étalonnage}$ = 10 mL $\Rightarrow [Fe^{2+}] = \dfrac{1{,}2}{V} = 0{,}12\ mol.L^{-1}$. Cette valeur permet de simplifier l'expression de la DCO comme suit :

$$\Rightarrow DCO = 8000\frac{[Fe^{2+}](V_1 - V_2)}{V_0} = DCO = 8000\frac{0{,}12(V_1 - V_2)}{10} = 96(V_1 - V_2) \text{ en } mgO_2.L^{-1}$$

Conformité de la mesure

- V_{blanc} = 9,9 mL or la limite est de 9,5 mL $\Rightarrow$ conforme pour ce paramètre
- $V_{étalon}$ = 8,95 mL $\Rightarrow$ DCO = 96(9,9 –8,95) = 91 $mgO_2.L^{-1}$ pour une valeur attendue de 100 $mgO_2.L^{-1}$ ± 4% soit une valeur comprise entre 96 et 104 $mgO_2.L^{-1}$ $\Rightarrow$ non conforme

En conclusion, les mesures ne sont pas conformes.

Valeurs des échantillons

- DCO_{EB} = 96(9,9 – 3,8) = 585 $mgO_2.L^{-1}$ • DCO_{ET} = 96(9,9 – 9,6) = 29 $mgO_2.L^{-1}$

Soit un rendement de $\dfrac{DCO_{EB} - DCO_{ET}}{DCO_{EB}} = \dfrac{585 - 29}{585} = 95{,}1\ \%$

Dilutions pour détermination DBO_5

Ici, on a une ERU, le rapport de biodégradabilité k compris entre 2 et 3, soit une DBO_5 attendue égale de 33,3 à 50 % de la valeur de la DCO. On prendra 50 %.

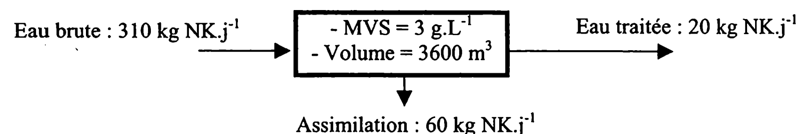
$\Rightarrow DBO_{5EB}$ attendue de 292 $mgO_2.L^{-1}$ pour un max consommable de 5 $mg.L^{-1}$ $\Rightarrow$ dilution au $\dfrac{1}{60}$

à encadrer par des dilutions au $\dfrac{1}{100}$ et au $\dfrac{1}{50}$ par exemple.

$\Rightarrow$ DBO_{5ET} attendue de 29 $mgO_2.L^{-1}$ pour un max consommable de 5 $mg.L^{-1}$ $\Rightarrow$ dilution au $\frac{1}{6}$

à encadrer par des dilutions au $\frac{1}{10}$ et au $\frac{1}{5}$ par exemple.

2.10 Soit le schéma d'élimination de l'azote suivant :



Le temps d'aération est 14 heures.

- Calculer la vitesse de nitrification en g de $N-NH_4^+$ par kg de $MVS.h^{-1}$.

Calcul de la quantité d'N à nitrifier

On a N à nitrifier = flux NK_{EB} - flux Nassimilé - flux NK_{ET} = 310 - 60 - 20 = 230 kg $N.j^{-1}$

Calcul de la vitesse

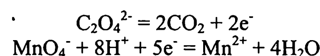
$$\text{Vitesse} = \frac{\text{flux N à nitrifier}}{\text{masse biomasse x temps aération}} = \frac{230}{3 \times 3600 \times 14} = 0{,}00152 \text{ soit } 1{,}52 \text{ g } N.kg^{-1}\ MVS.h^{-1}$$

2.11 Dans le dosage de l'IMn , les solutions de permanganate de potassium et d'oxalate de sodium présentent une concentration respective de 2 mM et de 5 mM.

- Ecrire les équations rédox des couples considérés.
- Donner les relations entre normalité et molarité de ces composés.
- Calculer la masse à peser pour préparer un litre de solution pour chacun de ces composés.

Données : - $E^0(MnO_4^- / Mn^{2+}) = + 1{,}51$ V - $E^0(CO_2 / Na_2C_2O_4) = + 0{,}68$ V

Equations rédox



$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

Relations molarité – normalité

Par définition, on a $N_{KMnO4} = 5M_{KMnO4}$ (5 e^- mis en jeu) et $N_{C2O42-} = 2M_{C2O42-}$ (2 e^- mis en jeu)

Masse à peser

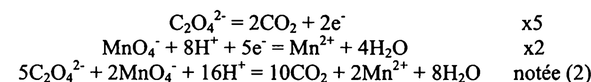
$[KMnO_4]$ = 2mM ce qui correspond à 316 mg pour 1 L $[C_2O_4^{2-}]$ = 5mM donc 670 mg à peser

---

2.12 On étalonne la solution de permanganate par la solution d'oxalate préparées dans l'exercice 2.12.

- Ecrire l'équation chimique de dosage de ces deux composés.
- Ecrire la relation stœchiométrique du dosage en utilisant les molarités puis les normalités.
- Calculer le volume de permanganate nécessaire pour doser 5 mL de la solution d'oxalate de sodium.

Equation chimique



$C_2O_4^{2-} = 2CO_2 + 2e^-$ x5

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ x2

$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$ notée (2)

Relation stœchiométrique

On a $\frac{nMnO_4^-}{2} = \frac{nNa_2(CO_2)_2}{5} \Rightarrow V_{oxalate} = \frac{5}{2}\frac{[KMnO_4]V_{KMnO4}}{[Na_2(CO_2)_2]}$ et $V_{KMnO4} = \frac{2}{5}\frac{[Na_2(CO_2)_2]V_{ox}}{[KMnO_4]}$

Avec V_{ox} = Volume oxalate

On a $N_{KMnO4}V_{KMnO4} = N_{Oxalate}V_{Oxalate} \Rightarrow V_{oxalate} = \frac{N_{KMnO4}V_{KMnO4}}{N_{oxalate}}$ et $V_{KMnO4} = \frac{N_{oxalate}V_{oxalate}}{N_{KMnO4}}$

Calcul volume de permanganate

En utilisant les molarités $\Rightarrow Vol_{KMnO4} = \frac{2}{5}\frac{[Na_2(CO_2)_2]V_{ox}}{[KMnO_4]} = \frac{2}{5}\frac{5.5}{2} = 5$ mL

En utilisant les normalités $\Rightarrow N_{KMnO4} = 5M_{KMnO4} \Rightarrow N_{KMnO4} = 0{,}01$ de même $N_{oxalate} = 0{,}01$

Avec $V_{KMnO4} = \frac{N_{oxalate}V_{oxalate}}{N_{KMnO4}}$ donc $V_{KMnO4} = \frac{0{,}01.5}{0{,}01} = 5$ mL

2.13 Les limites inférieure et supérieure du dosage de l'indice permanganate sont respectivement de 0,5 et 10 $mgO_2.L^{-1}$ avec IMn = 16 $\frac{(V_1 - V_0)}{V_2}$ en $mgO_2.L^{-1}$.

- Donner les chutes de burette correspondantes.
- Calculer les valeurs d'IMn correspondantes à des chutes de burette de 1 et 25 mL.
- Calculer le reliquat de permanganate (encore présent) dans la solution dosée si IMn est égal à 10 $mg.L^{-1}$ d'O_2.

Données : - V_0 = 0,1 mL - V_1 = chute de burette - V_2 = 5 mL

Chutes de burette

On a $IMn = 16\frac{(V_1 - V_0)}{V_2} = \frac{16}{5}(V_1 - 0{,}1) = 3{,}2V_1 - 0{,}32$ donc $V_1 = \frac{IMn + 0{,}32}{3{,}2}$

Si IMn = 0,5 $mgO_2.L^{-1} \Rightarrow V_1 = \frac{0,82}{3,2} = 0,25$ mL et si IMn = 10 $mgO_2.L^{-1} \Rightarrow V_1 = \frac{10,32}{3,2} = 3,2$ mL

Calcul valeurs IMn

Si $V_1 = 1$ mL $\Rightarrow IMn = 16\frac{(1-0,1)}{5} = 2,88\ mgO_2.L^{-1}$

Si $V_1 = 25$ mL $\Rightarrow IMn = 16\frac{(25-0,1)}{5} = 80\ mgO_2.L^{-1}$ ce qui est impossible car V_1 max = 5 mL

Calcul reliquat

Si IMn = 10 $mgO_2.L^{-1} \Rightarrow V_1 = 3,2$ mL

Si matières organiques sont nulles, on retrouve le V_1 correspond à l'étalonnage du $KMnO_4$ soit 5 mL.

On peut écrire consommation $KMnO_4 = \frac{V_1 réel}{V_1 max} = \frac{3,2}{5} = 0,64 = 64\ \%$

Le reliquat est donc égal à 100 – 64 = 36 %

Chapitre III

CULTURES BACTERIENNES ANAEROBIES

Dans les eaux naturelles et usées, l'élément phosphore se trouve majoritairement sous la forme d'anions phosphates. On peut répertorier les orthophosphates (PO_4^{3-}), les phosphates hydrolysables et les phosphates organiques à l'état dissous ou particulaire. Leur présence est le fruit de l'utilisation de détergents et de lessives phosphatés, l'emploi abusif d'engrais et la non maîtrise des effluents d'élevage. Le phosphore n'est pas toxique pour la faune et la flore mais il est responsable de la prolifération des algues. En conséquence, son rejet est normé.

Le nombre d'installations mettant en oeuvre un procédé à biomasse anaérobie est encore limité. Ces processus sont particulièrement intéressants pour l'épuration d'eaux très chargées, la stabilisation des boues et enfin la déphosphatation. Le dernier d'entre eux combine une phase anaérobie suivie d'une aérobie. Néanmoins, la condition indispensable à l'élimination biologique du phosphore est la période anaérobie. Les biomasses anaérobies présentent des métabolismes dissimilatifs et assimilatifs très particuliers.

1. DEPHOSPHATATION BIOLOGIQUE

1.1- L'élément phosphore

Le phosphore naturel existe dans la lithosphère à raison de 0,11 %. Il est principalement extrait de mines spécifiques sous forme de phosphate de calcium. Au niveau de l'hydrosphère, on note une concentration moyenne de 0,01 $mg.L^{-1}$ due à l'érosion des roches.

L'origine artificielle est directement liée à l'activité humaine. On retrouve des formes minérales et organiques. L'impossibilité de localiser la source de phosphore avec précision indique le caractère diffus de la pollution. Le lessivage des excès d'engrais des terres agricoles et des déjections animales (lisiers, fumiers) en sont responsables. L'origine ponctuelle sous-entend le ciblage parfait des rejets domestiques ou industriels et permet de mettre en œuvre les moyens de les canaliser et de les traiter. En ce qui concerne les eaux résiduaires urbaines domestiques, les rejets en phosphore sont composés pour moitié par les molécules issues du métabolisme à hauteur de 1 à 2 $g.j^{-1}$ et pour l'autre moitié par les détergents et lessives pour 2 $g.j^{-1}$ et par habitant. Ce dernier paramètre est en diminution constante. L'activité industrielle de type agroalimentaire, abattoirs, laveries et chimique de l'engrais sont responsables d'émissions de phosphore. Le flux polluant des eaux résiduaires urbaines et industrielles est de l'ordre de 106 $kt.an^{-1}$ en France.

Origine naturelle	Origine diffuse		Origine ponctuelle		
Roche	Effluent élevage	Engrais	Industries	Métabolisme	Détergents
11%	31%	19%	6%	18%	15%

Tableau 1 : Répartition des origines du phosphore

Il existe plusieurs classements du phosphore selon que l'on s'intéresse au caractère dissous ou particulaire c'est-à-dire retenu par filtration sur membrane de 0,45 µm ou à la nature chimique en l'occurrence des formes minérales ou organiques. On s'attache dans ce qui suit à cette dernière classification, à savoir :

Phosphore minéral	Naturel	- Sels d'apatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et d'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
	Artificiel	- Sels de phosphore sous forme d'hydrures (PH_3), d'oxydes, d'halogénures et de sulfures - Oxydes de phosphore : (H_3PO_4) sous forme de sels monosodiques et potassiques très solubles ou magnésiques non solubles - Polyphosphates : association d'au moins de 2 unités phosphate de formule générale $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$
Phosphore organique	Naturel	- Molécules biologiquement très importantes : acides nucléiques (ADN, ARN), ATP, phospholipides, phosphoprotéines

***Tableau 2** : Différentes formes du phosphore*

Le dosage du phosphore total noté PT mesure l'intégralité de toutes ces formes. En conséquence, on peut écrire PT = Phosphore minéral + Phosphore organique = PPO_4^{3-} + PPolyphosphates + PPorganique dont l'unité est le $mg.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$ de P. Dans certains domaines, en agriculture et en pédologie, la concentration de phosphore est exprimée en P_2O_5.

On peut retenir que le phosphore est utilisé sous forme de sels monosodiques (NaH_2PO_4) dans les lessives et les réactifs pour les eaux de chaudières et sous forme de sels trisodiques (Na_3PO_4) comme produit de nettoyage des boiseries. Les engrais phosphorés contiennent de fortes concentrations en phosphates. L'agriculture raisonnée sait désormais les utiliser à bon escient.

La méthode de dosage normalisée EN 1189 précise qu'en présence d'une solution acide sulfurique de molybdate et de vanadate d'ammonium, les orthophosphates conduisent à la formation d'un complexe phosphomolybdique (H_3PO_4 -$(MoO_3)_{12}$). Par addition d'un réducteur (acide ascorbique), le complexe est réduit en complexe phosphomolybdeux - molybdique ($H_3PO_4((MoO_3)_4\ MoO_2)_2$). Ce composé est stable et soluble coloré en bleu. Le développement de la coloration est accéléré par un catalyseur (émétique) qui est un tartrate double de potassium et d'antimoine. La lecture s'effectue à λ égale à 880 nm.

1.2- Phosphore et biomasse

La formule bactérienne $C_{106}H_{180}O_{45}N_{16}P$ indique que la biomasse renferme 1,38 % de P. Il s'agit d'un élément constitutif de la cellule bactérienne. En 1944, Jeener et Brachet observèrent que l'addition de phosphate inorganique à une suspension de levures carencées en phosphore produisait une accumulation massive intracellulaire de ce dernier. Dès 1955, Greenberg avait remarqué qu'il était possible à un système de boues activées d'assimiler une quantité de phosphore supérieure aux besoins nécessaires à la seule croissance cellulaire. Cette assimilation pléthorique ou 'luxury uptake' a été confirmée par de multiples travaux.

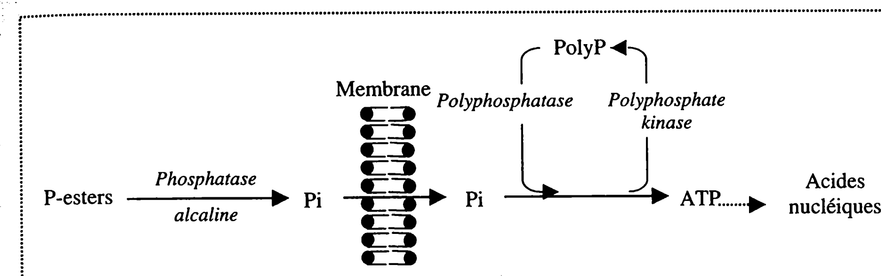
- L'assimilation du phosphore est inhibée par des composés tel que le 2-4 dinitrophénol, agent découplant de la phosphorylation oxydative au niveau des chaînes respiratoires (Levin-Shapiro 1965).

- La captation du phosphore extracellulaire est en corrélation avec l'augmentation de la concentration intracellulaire de celui-ci dans la biomasse, en particulier sous la forme de polyphosphate (Florentz 1982).

Cette suraccumulation du phosphore n'est possible que si la biomasse spécifique subie un stress anaérobie suivi d'une forte aération.

1.3- Processus biochimique

L'entrée et le métabolisme de l'élément phosphore peut se schématiser de la façon suivante:



- P-esters : esters phosphorés - PolyP : Polyphosphates - Pi :Phosphore inorganique
Les enzymes sont écrites en italique
***Figure 1**- Représentation simplifiée du métabolisme du phosphore*

Le stockage du phosphore est réalisé sous forme de polyphosphate par action de la polyphosphate kinase. La libération est catalysée par la polyphosphatase. En présence de phosphore extracellulaire, on a induction des phosphatases et kinases. Ce stockage rend possible une rapide synthèse d'ATP lorsque le métabolisme énergétique de la bactérie est pertubé. Il est à noter que le Ca^{2+}serait nécessaire à l'assimilation biologique du phosphore.

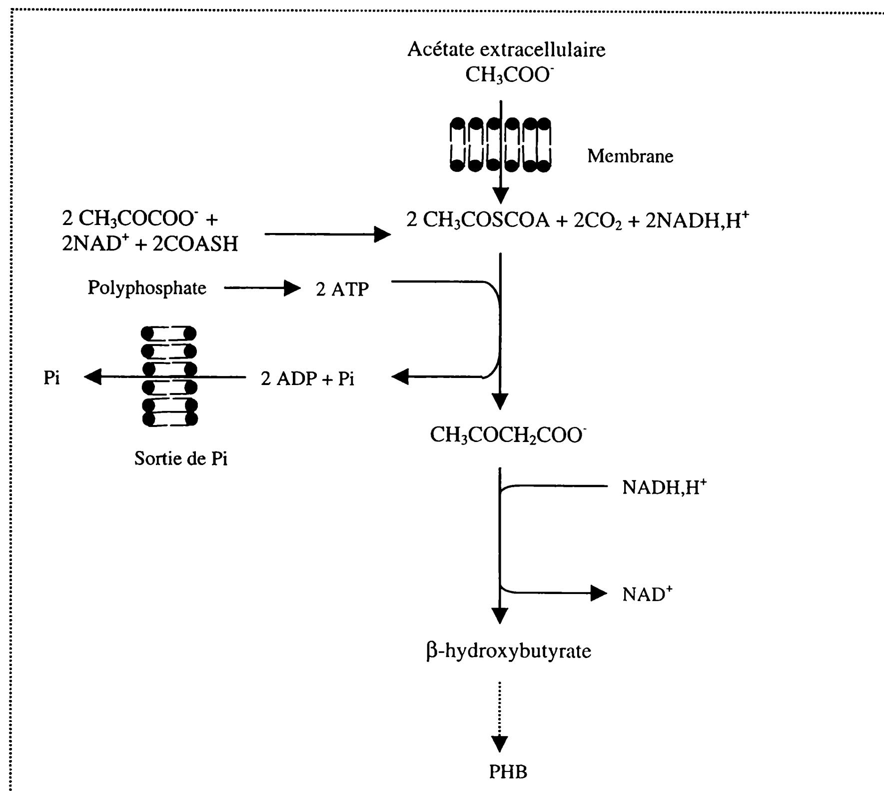
La principale espèce bactérienne responsable de ce phénomène est *Acinetobacter calcoaceticus lwoffii*. C'est un coccobacille aérobie strict, Gram- utilisant comme substrats carbonés acétate, éthanol et succinate caractérisés par la mesure de la DCO soluble et en aucun cas, ni glucose, ni lactose. Cette espèce n'est jamais dominante au sein d'un système classique de boues activées. Sa présence, en zone anaérobie en amont de l'aération, peut surprendre car il s'agit d'une bactérie aérobie stricte. Des observations ont montré qu'en mode anaérobie, elle relargue massivement le phosphate et le stocke en milieu aérobie. Cet état de fait nécessite quelques explications.

En anaérobie, le pyruvate, produit de la glycolyse, ne peut être oxydé au niveau du cycle de Krebs. D'autres voies métaboliques existent, en particulier pour les bactéries pouvant synthétiser des substances de réserve telles que les *Acinetobacter*.

L'hydrolyse des polyphosphates par la polyphosphatase libère des molécules d'ATP, ce qui permet la biosynthèse d'une substance de réserve : le poly-β-hydroxybutyrate noté PHB. L'utilisation de l'ATP libère 2 molécules de Pi (phosphore inorganique) qui sont relarguées dans le milieu extracellulaire. En résumé, en anaérobie, on a formation de PHB et relargage de Pi. Il reste la question de l'origine du pyruvate. L'*Acinetobacter* utilise préférentiellement des substrats carbonés solubles du type acétate.

Or, ce composé n'existe pas dans les eaux usées. Il est donc nécessaire qu'il soit produit par d'autres types de bactéries à partir de la DCO soluble. C'est l'affaire des *Aeromonas punctata* et des *Alcaligenes spp* qui, en zone anaérobie, fermentent.

L'acétate formé est pris en charge par l'*Acinetobacter*, qui trouve là sa source de carbone organique. Cette relation positive interspécifique est corrélée par l'existence de microcolonies d'*Acinetobacter* au sein du floc biologique des stations à boues activées. Cette proximité autorise des échanges rapides de métabolites entre les espèces concernées. La zone anaérobie permet d'établir une microflore aéroanaérobie dont les métabolites autorisent la survie des *Acinetobacter*.





- *PHB : Polyhydroxybutyrate* - *COASH : Coenzyme A* - *$CH_3COSCOA$: acétylCOA*
- *NAD : NicotinamideAdénosineDinucléotide*

***Figure 2**- Schématisation des relations entre phosphore et PHB.*

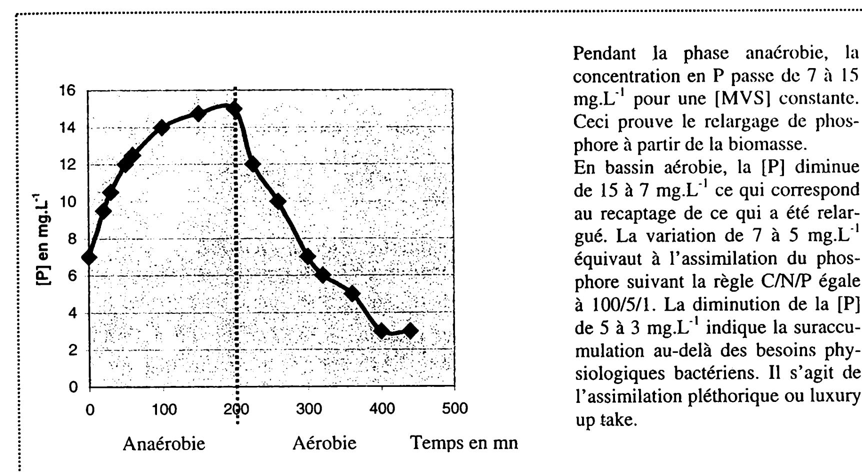
En aérobie, le PHB est hydrolysé en acétoacétate, en procurant l'énergie nécessaire à l'entrée du Pi et de son stockage par induction de la polyphosphate-kinase. Vacker et Wells en 1967, ont proposé une équation symbolisant le phénomène.

$$CH_3COCH_2CO_2H + 4O_2 + 8NADHH^+ + 22ADP + 22P_i = 4CO_2 + 8H_2O + 8NAD^+ + 22ATP$$

On constate que pour une molécule d'acétoacétate, 22 ATP sont produits, soit 11 par molécule d'acétate. Pour une molécule d'ATP consommée à partir des polyphosphates durant

l'anaérobiose, 11 sont produites lors de la phase aérobie: Ceci ne peut être possible sans un stockage du phosphore en période aérée.

La quantité de P absorbée en zone aérobie est directement fonction de la quantité relarguée. La surconsommation est d'autant plus forte que le relargage est important. La maîtrise de la déphosphatation biologique se situe donc au niveau de la zone anaérobie. La limite du procédé est de l'ordre de 3,5 à 4,5 mg de P pour 100 mg de DBO_5 éliminée, soit environ 14 à 18 $mg.L^{-1}$ de P pour un effluent urbain classique. Ceci correspond à un pourcentage d'élimination théorique de 70 à 80 %. Il ne faut pas omettre l'assimilation classique du phosphore à hauteur de 1% de la DBO_5 éliminée, soit environ 4 $mg.L^{-1}$, et ce, sans traitement spécifique.



Pendant la phase anaérobie, la concentration en P passe de 7 à 15 $mg.L^{-1}$ pour une [MVS] constante. Ceci prouve le relargage de phosphore à partir de la biomasse.
En bassin aérobie, la [P] diminue de 15 à 7 $mg.L^{-1}$ ce qui correspond au recaptage de ce qui a été relargué. La variation de 7 à 5 $mg.L^{-1}$ équivaut à l'assimilation du phosphore suivant la règle C/N/P égale à 100/5/1. La diminution de la [P] de 5 à 3 $mg.L^{-1}$ indique la suraccumulation au-delà des besoins physiologiques bactériens. Il s'agit de l'assimilation pléthorique ou luxury up take.

***Figure 3**- Mise en évidence de la déphosphatation biologique*

1.4- Filières mises en place

En 1971, Barnard fut le premier à mettre en pratique un procédé utilisant le relargage du phosphore comme moyen permettant d'obtenir par la suite son assimilation forcée. Il s'agissait du procédé Bardenpho mis au point en Afrique du Sud.

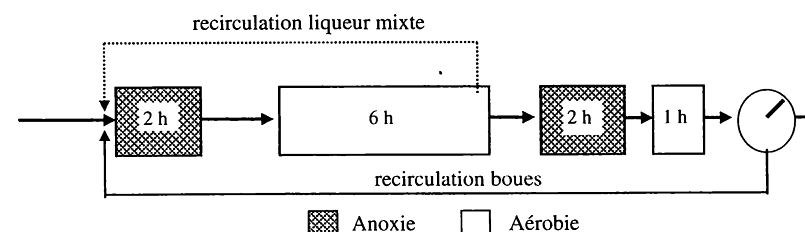


***Schéma 1**- Configuration du procédé Bardenpho.*

L'effluent brut présentait une concentration de 12 $mg.L^{-1}$ et la teneur dans chaque réacteur était respectivement de 2,5-2,5-30-0,3 $mg.L^{-1}$ $P - PO_4^{3-}$. On notait un relargage massif dans le bassin anoxique n°2, ainsi qu'une importante assimilation dans le deuxième compartiment aérobie. Ce procédé était initialement prévu pour la nitrification-dénitrification.

Les expérimentations montrèrent que la présence d'un bassin anaérobie en tête était indispensable et que le second réacteur anoxique pouvait être supprimé à condition d'augmenter le volume du premier. On obtint alors le procédé Phoredox modifié.

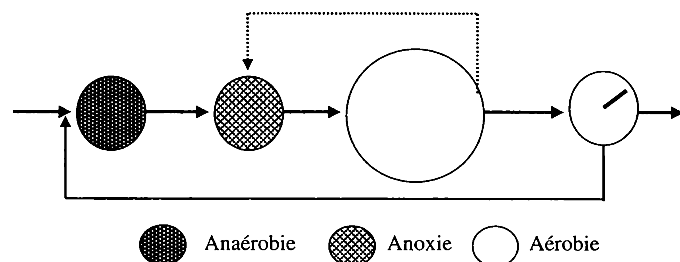


***Schéma 2**- Configuration du procédé Phoredox modifié.*

Cette configuration est permise à condition de posséder une bonne maîtrise de la nitrification-dénitrification. La zone d'anoxie évite les retours de NO_3^- en tête de station et ne doit surtout jamais devenir anaérobie. Ceci entraînerait la formation de quantité de composés réducteurs tels que sulfures à l'origine de certains dysfonctionnements et de nuisances olfactives.

La maîtrise de ce processus nécessite le respect des données suivantes :
- Avoir une zone anaérobie stricte en supprimant tout retour de NO_3^-.
- Maîtriser le temps de passage dans cette zone en limitant toute dilution de l'eau brute, ce qui entraîne également une baisse de la DCO soluble.
- Prévoir une puissante oxygénation de la liqueur mixte en zone aérobie.
- Limiter le temps de séjour des boues dans le clarificateur pour éviter toute période anaérobie.
- Respecter un âge de boues le plus faible possible, mais compatible avec une nitrification.

Une valeur de 10 à 12 jours est recommandée pour avoir un métabolisme carboné rapide permettant un important relargage de P.
- Prévoir un traitement des boues adéquat, c'est à dire flottation ou centrifugation. Tout épaississement statique est à proscrire.

La nature de l'effluent a aussi son importance. Suivant la valeur du rapport $\frac{DBO_5}{P}$ de l'eau prétraitée ou décantée, le respect de l'objectif de rejet de l'eau traitée est différent, à savoir: PT_1 (2 $mg.L^{-1}$) si $\frac{DBO_5}{P} > 27$ et PT_2 (1 $mg.L^{-1}$) si $\frac{DBO_5}{P} > 40$.

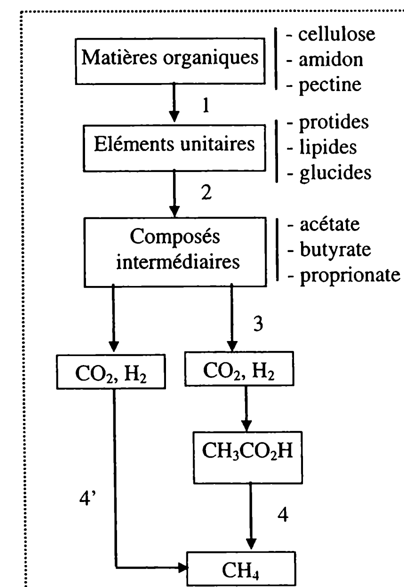
Les ions NO_3^- et NO_2^- doivent être en quantité très limitée. En effet, leur présence favorise le développement de bactéries dénitrifiantes non déphosphatantes.

Le dimensionnement du bassin anaérobie peut se concevoir de 2 façons différentes :
- soit 1/5 à 1/3 du volume aérobie.
- soit un temps de contact compris entre 2 et 4 heures.

2- METHANISATION : DIGESTION ANAEROBIE

2.1- Généralités

La méthanogénèse a été mise en évidence par Volta en 1776 par l'existence des gaz de marais combustibles à l'origine des feux follets. Le processus de dégradation des matières organiques en mode anaérobie, qui mène à la formation de méthane, peut se représenter de la façon suivante :



1 : Liquéfaction - Hydrolyse 2 : Fermentations 3 : Acétogénèse
4 : Méthanogénèse acétoclastique 4': Méthanogénèse hydrogénophile

***Figure 4**- Processus de dégradation des matières organiques en anaérobie.*

Lors de la phase de liquéfaction et d'hydrolyse, certains composés particulaires ou complexes sont rendus solubles. La phase de fermentation permet d'obtenir des acides organiques, des alcools, des ions NH_4^+ et des gaz comme H_2 et CO_2. Les protides ou les acides aminés sont à l'origine du CO_2 et des NH_4^+. Les lipides ne sont hydrolysés que très lentement et métabolisés par β-oxydation. Les bactéries responsables sont les germes *Escherichia, Streptococcus et Clostridium.*

Les réactions d'acétogénèse ne se produisent qu'à une pression partielle de dihydrogène très faible de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} atmosphères. Il faut qu'H_2 soit consommé pour que l'acétogénèse fonctionne. La biomasse acétogène est représentée principalement par *Syntrobacter wohnii, Syntrophys buswelli* et *Syntrophomonas wolfei.*

L'étape de méthanogénèse comporte deux variantes :

- la voie hydrogénophile, représentant 30 % du flux total de CH_4, fait appel à *Methanococcus* et à *Methanosarcina barkeri*. Ces bactéries ont une vitesse spécifique de croissance relativement faible avec un temps de génération de quelques heures. La constante d'affinité de l'enzyme responsable de la réaction (voir § 2.2.2) pour H_2 est très faible. Cette caractéristique permet de maintenir la pression partielle en H_2 inférieure à 10^{-4} atmosphère. La présence de cette biomasse méthanogénique hydrogénophile est donc indispensable pour la régulation du métabolisme des acétogènes.

- la voie acétoclastique, responsable de 70 % de la formation du méthane, est le fait de bactéries telles que *Methanosarcina barkeri* ou *mazei* ainsi que de *Methanothrix soehngenii*. Leur division demande quelques jours, leur croissance est très lente. De plus, elles sont sensibles à la concentration en acétate.

Il ne faut pas omettre qu'en mode anaérobie, les apports d'éléments nutritifs doivent respecter le ratio C/N/P (DBO_5/NK/P) égal à 100/1/0,2.

2.2- Etude biochimique

Cette étude ne portera pas sur les fermentations dont les processus sont repris dans tout bon ouvrage de biochimie. En mode anaérobie, les accepteurs d'électrons, ne pouvant être ni O_2, ni NO_3^-, ni SO_4^{2-}, sont constitués par le carbone des matières organiques.

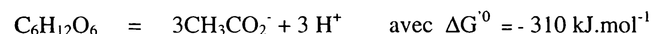
2.2.1- Acétogénèse

Il s'agit de bactéries strictement anaérobies qui utilisent le CO_2 comme accepteur d'électrons pour leur métabolisme énergétique en produisant de l'acide acétique selon la réaction suivante :



$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \quad \text{avec} \quad \Delta G'^0 = -95\ kJ.mol^{-1}$$

Les molécules de CO_2 et H_2 sont formées lors de l'étape de fermentation. Cette réaction est hautement énergétique. Dans le cas d'une molécule de glucose complètement métabolisée, la réaction s'écrit :



$$C_6H_{12}O_6 = 3CH_3CO_2^- + 3\ H^+ \quad \text{avec}\ \Delta G'^0 = -310\ kJ.mol^{-1}$$

La voie de l'acétogénèse est, soit homoacétique si seul de l'acétate est formé, soit hétéroacétique si cette production s'accompagne de composés comme le butyrate ou le caproate. Le dihydrogène est donc la source réductrice de ces bactéries.
Cette biomasse est autotrophe grâce à la voie de Wood qui comprend l'enzyme monoxyde de carbone déshydrogénase notée CODH. Cette voie permet l'utilisation de carbone minéral (CO_2) pour former de l'acétylCOA puis de l'acétate. Il est à noter qu'en milieu aqueux, la concentration de CO_2 est faible, en conséquence, la source de carbone minéral est l'ion monohydrogénocarbonate HCO_3^- qui est transformé au niveau bactérien en dioxyde de carbone par l'anhydrase carbonique. Le CO_2 est l'unique substrat de la monoxyde de carbone déshydrogénase.

On peut noter que les acétogènes sont en partie en compétition avec les méthanogènes pour l'utilisation des substrats H_2 et CO_2.

2.2.2- Méthanogénèse

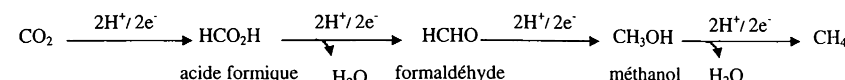
Les bactéries méthanogènes sont anaérobies strictes et font partie du groupe des archaebactéries. Deux voies de formation du méthane existent ou coexistent selon le type bactérien :

Voie hydrogénophile



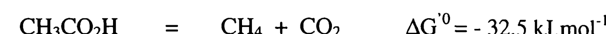
$$CO_2 + 4\ H_2 = CH_4 + 2\ H_2O \qquad \Delta G'^0 = -135,4\ kJ.mol^{-1}$$

La réduction du CO_2 en CH_4 est un système générateur d'énergie dont le fonctionnement est couplé à une synthèse d'ATP selon le schéma réactionnel suivant :



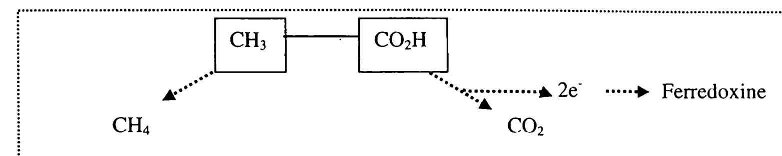
Cette succession de réduction progressive permet de penser que chaque composé est accepteur d'électrons et autorise le fonctionnement d'une chaîne respiratoire. Il est immédiat que CH_4 est éliminé sous forme gazeuse. La méthanogénèse n'est pas une assimilation de CO_2. Or, les bactéries concernées sont autotrophes.

Voie acétoclastique



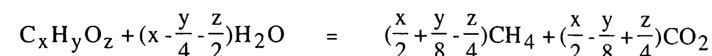
$$CH_3CO_2H = CH_4 + CO_2 \qquad \Delta G'^0 = -32,5\ kJ.mol^{-1}$$

Cette réaction, moins énergétique que la précédente, exige l'intervention de la monoxyde de carbone oxydase ou CODH qui coupe la liaison C-C au niveau de l'acétate. Le groupement méthyl donne le CH_4 et le carboxyle, par oxydation, produit le CO_2 qui se dégage lors de la réaction suivante :



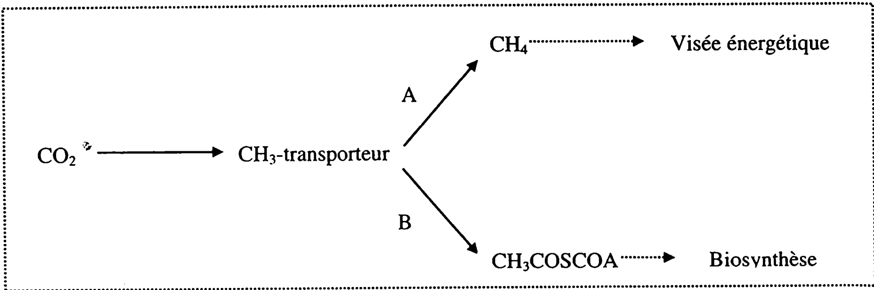
Les deux électrons sont récupérés par une ferredoxine qui en est un transport. Ils sont ensuite transférés à d'autres composés pour resynthétiser de l'ATP.

Buswell, en 1932, a publié une équation qui quantifie la production de méthane comme étant une hydrolyse. Dans le cas de glucides de formule CxHyOz, on a :



$$C_xH_yO_z + \left(x - \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)H_2O = \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{8} - \frac{z}{4}\right)CH_4 + \left(\frac{x}{2} - \frac{y}{8} + \frac{z}{4}\right)CO_2$$

Dans les deux voies, le méthane est éliminé sous forme gazeuse. Il ne s'agit pas d'une assimilation du CO_2. Or, ces bactéries sont autotrophes. Comme pour les acétogènes, c'est la voie de Wood qui est leur salut.



***voie A** : voie énergétique avec mise en jeu d'une réductase*
***voie B** : Voie de biosynthèse avec la CODH*

C'est la réserve énergétique de la cellule qui décidera du chemin que prendra le groupement CH_3.

Dans la nature ainsi que dans les digesteurs, ouvrages de la méthanogénèse au sein des stations d'épuration, on a mis en évidence des granules méthanogènes. Il s'agit de particules noirâtres denses, d'un diamètre de 0,3 à 0,4 mm, qui constituent de véritables unités biologiques intégrées, où sont présentes les biomasses pratiquant fermentation, acétogénèse et méthanogénèse.

2.3- Procédés

2.3.1- Filières possibles

Le premier digesteur fut installé en 1906 à BIRMINGHAM. Il s'agissait d'un ouvrage à un seul stade non chauffé. Ce procédé sous cette forme est abandonné en France car il exige un temps de séjour considérable de 3 mois environ. Des décanteurs-digesteurs ou fosse Imhoff existent et rendent bien des services dans des sites isolés. En effet, ces ouvrages nécessitent peu d'interventions de maintenance.

Désormais, seuls persistent des ouvrages chauffés. La digestion est mésophile ou thermophile respectivement pour des gammes de température de 33-35 °C et 50-55 °C. Dans ce dernier cas, les dépenses calorifiques sont fortes, la biomasse très sensible aux modifications de température, mais le temps de séjour nécessaire pour avoir une digestion complète est réduit à 12-15 jours.

La charge volumique, qui s'exprime en kg de $MVS.m^{-3}.j^{-1}$ car la digestion se conçoit ici comme une stabilisation de boues, est un autre paramètre à considérer. En moyenne charge, on recherche à la fois digestion et épaississement des boues. Le brassage n'a lieu que dans la partie haute de l'ouvrage et est relativement limité. Dans le cas de la forte charge, seule une digestion la plus complète possible est voulue. Une forte gazéification est le signe d'un bon fonctionnement. Le brassage y est intense.

Un certain nombre d'installations sont à 1 ou 2 stades. On a alors un digesteur I^{aire}, lieu de la digestion proprement dite, donc chauffé et brassé et un digesteur II^{aire} qui sert d'épaississeur et de stockeur pour la boue digérée. Il faut savoir que l'épaississement est un phénomène difficile car l'évacuation de bulles de gaz favorise une certaine flottation.

	Digesteur I^{aire}	**Digesteur I^{aire}**	**Digesteur II^{aire}**
Type de digestion	Charge appliquée	Temps de séjour	Temps de séjour
Faible charge non chauffée	0,4	60	-
Moyenne charge à 25 °C	0,8	37	-
Moyenne charge à 35 °C	1,2	25	-
Forte charge à 33 °C	2 à 3	15 à 20	4

***Tableau 3**- Dimensionnement des digesteurs.*

Le volume du digesteur est calculé sur la charge appliquée par rapport à la teneur en MVS des boues. En effet, il faut toujours considérer l'apport en matières organiques. Une autre méthode de dimensionnement tient compte d'un certain volume par habitant.

Type de digesteur	**Volume en litres par habitant**
Digesteur non chauffé	150 à 200
Digesteur à 25 °C	50 à 70
Digesteur à 35 °C	40 à 50

***Tableau 4**- Dimensionnement des digesteurs.*

Le traitement des eaux usées fortement chargées en DCO est possible par digestion anaérobie. C'est le cas d'effluents industriels du type distillerie, vinicole ou de produits alimentaires finis. Les digesteurs précédemment cités, y remplissent tout à fait leur fonction épuratoire. Néanmoins, depuis quelques années, des ouvrages à cellules fixées ont fait leur apparition.

Le premier type est un réacteur à lit fluidisé. Des particules inertes de faible granulométrie (microbilles de verre, charbon, sable) sont maintenues en suspension par une forte recirculation de la phase liquide épurée, récupérée en haut de l'ouvrage. La mise en place de support disposé en vrac ou ordonné, dans un deuxième type, permet l'emprisonnement des agglomérats bactériens dans les espaces interstitiels et la fixation de la biomasse active sur le support. Les matériaux disposés en vrac sont des anneaux FLOCOR R, du gravier ou des coquilles d'huître et ceux ordonnés, sont des briques. Ces réacteurs sont sensibles au colmatage par $CaCO_3$. En contrepartie, la biomasse fixée est beaucoup plus résistante que son équivalent libre. Elle autorise des charges volumiques très élevées, de l'ordre de 30 à 60 kg DCO par m^3 et par jour, et permet d'atteindre un rendement épuratoire compris entre 70 et 90 %. Il faut noter que la quantification de la pollution se fait en kg DCO, car il s'agit d'eau usée et non de boue.

2.3.2- Conditions d'exploitation

Pour optimiser une exploitation, il faut considérer les paramètres suivants :

- l'alimentation en boues fraîches doit être continue. En effet, en cas de fort apport en matières organiques, le trop grand développement des bactéries acidifiantes perturbent celui des méthanogènes. Le digesteur passe en phase acide.
- le maintien de la température des boues demande de 1000 à 1300 kcal par m^3 et par jour. Ceci n'est possible que grâce à la combinaison chaudières - échangeurs de chaleur fonctionnant au biogaz.

- le brassage assure le mélange boues fraîches-boues digérées et permet de casser le chapeau qui se forme en partie supérieure de l'ouvrage. Il peut être assuré par recirculation de boues, par introduction de gaz sous pression à travers des diffuseurs ou des cannes plongeants pour des valeurs de 0,8 à 1 m^3 de gaz par m^2 de surface, ou par brassage mécanique par agitateur dont la puissance totale est de l'ordre de 3 à 8 $W.m^{-3}$.
- la surveillance de différents paramètres tels que pH, Eh, pH_2 et taux d'acides volatils dissous est obligatoire. En effet, la seule connaissance de la variation du pH est insuffisante. Lorsqu'un pH acide est atteint, le processus biochimique de méthanogénèse est déjà en dysfonctionnement. Si la concentration en acides volatils augmente, on a consommation de l'alcalinité du milieu ce qui provoque une baisse de pH et donc un arrêt de la digestion. Comme vu au § 2.1, une forte pH_2 inhibe l'acétogénèse.
- Les boues digérées doivent être noires (dû à la présence Fe_2S_3), granuleuses, avoir une odeur de goudron et ne présenter aucune nuisance olfactive.

La production de gaz s'établit dans la fourchette de 800 à 900 NL par kg MVS détruit ou à 350 NL par kg de DCO. Sa composition s'établit comme suit : 55 à 75 % de CH_4, 0,7 % de N_2, 25 à 40 % de CO_2, 1 à 5 % d'H_2 et 0,1 à 0,5 % H_2S. La surveillance d'un taux constant de biogaz CH_4 est indispensable. Un faible taux d'H_2S est nécessaire car il s'agit d'un inhibiteur puissant de la méthanogénèse acétoclastique. La teneur maximale en SO_4^{2-} des boues fraîches est de 1 % par rapport aux MS. Des procédés de désulfuration peuvent être mis en place. L'utilisation de $Fe(OH)_3$, d'une solution alcalino-oxydante constituée d'un mélange de $NaOH$-$NaOCl$-H_2O_2 pour laver le gaz ou d'un procédé biologique d'oxydation (BIOSULF), est obligatoire. La biomasse des digesteurs est sensible aux métaux lourds tels que Cr^{3+} et Zn^{2+}, aux organochlorés et à NH_4^+.

Elément	Méthode	Intérêts
t° ; pH ; EH	Sondes spécifiques	Suivis indispensables
Acides volatils totaux (AVT ; AGV)	Titrage	Suivi en routine digestion par détection des variations
Alcalinité	Titrage	Caractérise la capacité tampon par différence avec AVT
pH_2	Mesure pression ou concentration	Blocage en phase acide Arrêt méthanogénèse hydrogénophile
Charge organique éliminée	Calcul des flux	Suive de routine Calcul sur longue période
Gaz produit	Volumétrique	Calcul rendement taux de conversion
Composition gaz	CO_2 par absorption sur KOH Chromatographie	Détection anomalies process

Tableau 5- *Suivi de la digestion*

Substances	[ ] limite boues fraîches en % par rapport aux MS	Remarques
Ammoniaque	2	Dépend du pH boue
Cr^{3+}	0,05 à 0,4	
CN^-	0,01 à 0,02	
Essence ; Toluène	1 à 2	A étudier cas par cas
Trichloréthylène	0,001	Arrêt total à 0,5 %
Détergents	0,5	Formation écumes
SO_4^{2-}	1	Formation H_2S

Tableau 6- *Composés toxiques pour la digestion*

2.3.3- Résultats

Suite à une digestion correctement menée, les boues présentent les caractéristiques suivantes:
- réduction de l'ordre de 35 à 50 % des matières organiques.
- ammonification à hauteur de 30 à 40 %.
- réduction de 15 à 30 % de la masse de la boue.
- fermentation ultérieure nulle.
- pH compris entre 6,8 et 7,8.

On a affaire à une boue stable chimiquement et biologiquement.

	Boues fraîches	Digestion thermophile	Digestion mésophile
Acides volatils en $mg.L^{-1}$		270	40
Température en °C	18,3	53	35
MS en %	5,4	4,1	4,2
MVS en %	63	53	54
pH	6,4	7,8	7,6
Alcalinité en $mg.L^{-1}$	1000	4500	4250
DCO en $mg.L^{-1}$	56900	41300	41500
NK en $mg.L^{-1}$	2910	2820	2760
Rendement en %		34	32
Charge en $kgMVS.m^{-3}.j^{-1}$		3,2	2,1
Temps de séjour en j		11	17

Tableau 7- *Comparaison entre digestion mésophile et thermophile.*

EXERCICES

3.1 Calculer le rendement de digestion d'un ouvrage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $\frac{MVS}{MS}$ boues fraîches = 0,77 - $\frac{MVS}{MS}$ boues digérées = 0,56

Les boues fraîches notées BF présentent un rapport $\frac{MVS}{MS}$ de 0,77, soit un taux de 23 % de matières minérales.

En suivant le même raisonnement, les boues digérées notées BD présentent alors un taux de 44 % de matières minérales.

Le rendement de digestion η est égal au rapport $(1 - \frac{MM_{BF} \times MO_{BD}}{MM_{BD} \times MO_{BF}})$ MO = matières organiques.

On a donc $\eta = 1 - \frac{0,23(1 - 0,44)}{0,44(1 - 0,23)} = 1 - \frac{0,1288}{0,3388} = 0,619$ soit un rendement de digestion de 62 %.

On peut noter que le rendement de digestion porte sur l'abaissement du taux des matières organiques.

3.2 Dans le cas d'un digesteur destiné au traitement de boues :
- Calculer la production de gaz.
- Calculer l'apport énergétique du biogaz.

Données :
- Capacité station = 150.000 EH
- Formation de 900 $NL.kg^{-1}$ MVS décomposé
- 1 Nm^3 biogaz correspond à 5500 kcal
- Consommation électrique = 0,5 $kW.m^{-3}$
- Pourcentage MVS / MS identique à l'exercice 3.1
- 20 % biogaz transformés en électricité
- 1 kWh = 860 kcal
- Rendement de la digestion = 62 %
- 70 g de MS par habitant et par jour
- 150 L par habitant et par jour

Calcul de la production de gaz méthane. (NL : NormoLitre)

Le flux de MS est égal à [MS] x capacité = 0,07 x 150.000 = 10500 $kg.j^{-1}$.

Avec $\frac{MVS}{MS} = 0{,}77$ donc le flux de MVS est égal à $\frac{MVS}{MS}$ x flux MS = 0,77 x 10500 = 8085 $kg.h^{-1}$

La quantité de MVS décomposée est égale au produit du rendement digestion par le flux de MVS. On peut donc écrire :

⇒ Quantité de MVS décomposée = 0,62 x 8085 = 5013 $kg.j^{-1}$

avec 0,9 Nm^3 biogaz produit par kg MVS décomposé.

La production de biogaz est égale à 0,9 x 5013 = 4512 $Nm^3.j^{-1}$.

Calcul de l'apport énergétique du gaz.

Il faut d'abord calculer la consommation totale électrique avec un taux de consommation de 0,5 kWm^{-3}. On a donc :

⇒ Consommation totale = volume traité x 0,5 = 22500 x 0,5 = 11250 $kW.j^{-1}$

Le volume de biogaz transformé en énergie est de 20 %, soit 0,2 x 4512 = 902,4 $Nm^3.j^{-1}$.

L'apport énergétique est donc de 5500 x 902,4 = 4963200 $kcal.j^{-1}$ soit 5771 $kW.j^{-1}$

La part énergétique du biogaz est $\frac{\text{apport biogaz}}{\text{consommation énergétique totale}} = \frac{5771}{11250} = 51{,}3$ %.

3.3 Un effluent issu d'une usine de fabrication de chips est traité par digestion anaérobie en un seul étage.

- Calculer le volume du digesteur.
- Comparer le résultat avec le volume du bassin d'aération nécessaire pour traiter l'effluent au sein d'une station à boues activées faible charge.

Données : - [DCO] = 12 $g.L^{-1}$ -[DBO_5] = 4 $g.L^{-1}$ - Q_{EB} = 800 $m^3.h^{-1}$

Calcul du volume du digesteur.

La charge polluante nécessaire au dimensionnement d'un digesteur recevant un effluent se calcule par rapport à la DCO. On a donc :

⇒ Charge DCO = [DCO] x Q_{EB} = 12 x 800 x 24 = 230400 $kg.j^{-1}$ soit 230,4 tonnes par jour

La charge acceptable est comprise entre 30 et 60 kg de $DCO.m^{-3}.j^{-1}$. Cette charge est assimilable à une capacité. On a donc :

⇒ $\text{Volume} = \frac{\text{charge DCO entrante}}{\text{charge acceptable}} = \frac{230400}{30} = 7680\ m^3$ et 3840 m^3 si charge est égale à 60

Calcul du volume du bassin d'aération.

On a $C_V = \frac{\text{charge } DBO_5}{\text{volume}} \Rightarrow \text{volume} = \frac{\text{charge } DBO_5}{C_V} = \frac{[DBO_5] \times Q_{EB}}{C_V} = \frac{4 \times 800 \times 24}{0{,}3} = 256000\ m^3$

Il est évident que l'installation d'un procédé par boues activées ne peut se concevoir qu'en aval d'un digesteur qui abattra entre 50 à 60 % de la pollution, permettant de réduire le volume du bassin.

3.4 Un bureau d'études propose une filière de traitement de boue comportant un digesteur moyenne charge en mode mésophile, sur une station à boues activées faible charge recevant exclusivement un effluent urbain.

- Calculer le volume de l'ouvrage.

Données : - Q_{EB} = 1000 $m^3.h^{-1}$ - $\frac{MVS}{MS} = 0{,}65$ - $[MES]_{ET}$ = 30 $mg.L^{-1}$

- On calculera la production de boues selon la formule de l'ASTEE.

La production de boues s'établit par l'expression : P = Smin + Sdur + (0,83 + 0,2 log Cm)Le - Seff

On a affaire à une eau urbaine classique donc $[MES]_{EB}$ = 400 $mg.L^{-1}$ et [DBO_5] = 400 $mg.L^{-1}$.

Le calcul donne :

⇒ Smin = 0,300 flux MES = 0,300 x 0,4 x 1000 x 24 = 2880 $kg.j^{-1}$

⇒ Sdur = 0,175 flux MES = 0,175 x 0,4 x 1000 x 24 = 1680 $kg.j^{-1}$

⇒ (0,83 + 0,2 log Cm)Le = (0,83 + 0,2 log 0,1) x 0,4 x 1000 x 24 = 6048 $kg.j^{-1}$

⇒ Seff = $[MES]_{ET}$ x Q_{EB} = 0,03 x 1000 x 24 = 720 $kg.j^{-1}$

donc Production de boues = 2880 + 1680 + 6048 - 720 = 9888 kg de MS par jour

Or, on a le rapport $\frac{MVS}{MS}$ =0,65 donc la production de boues est de 9888 x 0,65 = 6427 kg $MVS.j^{-1}$

La charge volumique à appliquer est de l'ordre de 1,2 kg $MVS.m^{-3}.j^{-1}$ pour les digesteurs utilisés en stabilisation des boues.

En conséquence, le volume du digesteur est égal à $\frac{\text{production boues en MVS}}{\text{charge acceptable}} = \frac{6427}{1{,}2} = 5356\ m^3$

3.5 - Calculer le volume de la zone anaérobie d'une station d'épuration de 100.000 EH dotée d'une déphosphatation biologique, de deux façons différentes.

Données : - Faible charge - 1 EH = 200 $L.j^{-1}$ et 60 g de $DBO_5.j^{-1}$.
- Taux de recirculation des boues = 100 %

Première solution: Le volume de la zone anaérobie est égal à 1/5 à 1/3 du volume du bassin d'aération.

Il faut calculer le volume du bassin d'aération.

On a $C_V = \frac{\text{flux } DBO_5}{\text{volume bassin}} \Rightarrow \text{volume} = \frac{\text{flux } DBO_5}{C_V} = \frac{100.000 \times 0{,}06}{0{,}3} = 20000 \text{ m}^3$

Le volume de la zone anaérobie est donc compris entre 4000 et 6660 m^3.

Deuxième solution : Il faut respecter un temps de contact compris entre 2 et 4 heures au niveau de la zone anaérobie.

On a $\text{Temps} = \frac{\text{volume bassin}}{R + Q_{EB}} \Rightarrow \text{volume} = (R+Q_{EB}) \times \text{temps de contact}$

avec $Q_{EB} = 100.000 \times 0{,}2 = 20000 \text{ m}^3.j^{-1}$ et $R = 20000 \text{ m}^3.j^{-1}$ car on recircule les boues à 100 %.

Donc le volume zone anaérobie est de $\frac{40000}{24} \times (2 \text{ à } 4) = 3333 \text{ à } 6660 \text{ m}^3$.

On peut noter une excellente correspondance entre les deux méthodes de dimensionnement.

3.6 Un bassin placé en anaérobie est dimensionné pour que son volume soit compris entre 1/3 et 1/5ème du volume du bassin d'aération.

- Calculer la fourchette du volume de ce bassin et son volume réel.

Données : - Temps contact anaérobie = 3 h - $Q_{EB} = 9900 \text{ m}^3.j^{-1}$
- Taux recirculation boues r = 115 % - Vol zone aérobie = 8000 m^3

On a $\text{Temps contact} = \frac{\text{Vol anaérobie}}{Q_{entrant}} \Rightarrow \text{Vol anaérobie} = Q_{entrant} \cdot \text{temps contact}$ noté (1)

Avec $Q_{entrant} = Q_{EB} + R$ noté (2) avec R = recirculation boues et $R = rQ_{EB}$

(2) $\Rightarrow Q_{entrant} = Q_{EB}(1 + r)$ donc (1) $\Rightarrow$ Vol anaérobie = $Q_{EB}(1 + r)$ temps contact

(1) $\Rightarrow \text{Vol anaérobie} = \frac{9900}{24}(1 + 1{,}15)3 = 2660 \text{ m}^3$

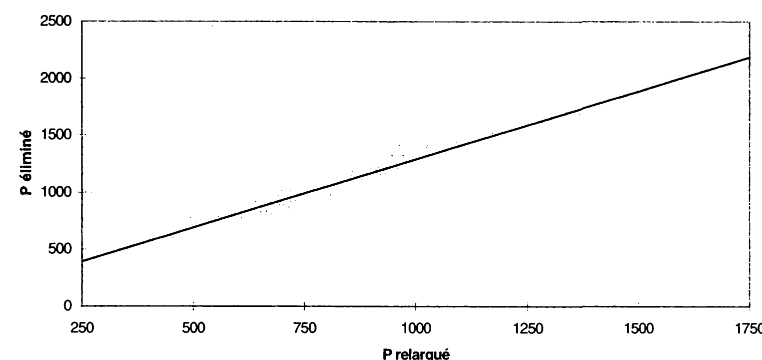
La fourchette 1/3 et 1/5 donne $\frac{8000}{5}$ et $\frac{8000}{3}$ soit 2667 et 1600 m^3.

3.7 Des études établissant les relations entre le phosphore éliminé en zone aérobie et celui relargué en anaérobie donnent les résultats suivants :

P relargué	250	500	750	1000	1250	1500	1750
P éliminé	390	690	990	1290	1590	1890	2190

Les flux de phosphore sont en $kg.j^{-1}$.

- Tracer la courbe.
- Ecrire l'équation du phénomène et conclure.



Courbe du phosphore éliminé en fonction du phosphore relargué

On a une droite d'équation générale y = ax + b. L'écriture d'un système d'équations permet de déterminer les coefficients a et b.

On a donc le système : $\begin{cases} 990 = 750a + b \\ 1290 = 1000a + b \end{cases} \Rightarrow b = 990 - 750a$

On a $1290 = 1000a + 990 - 750a \Rightarrow a = 1{,}2$ et $b = 90$

L'équation s'écrit P éliminé = 1,2 P relargué + 90

La quantité de phosphore assimilée ou éliminée est directement fonction de la quantité de phosphore relarguée et la surconsommation est d'autant plus élevée que le relargage est important. Cette procédure est la donnée essentielle de l'élimination biologique du phosphore. Ce phénomène est l'assimilation luxury up take.

3.8 Sur une STEP, les boues extraites du traitement biologique sont épaissies puis stabilisées par fermentation anaérobie à 35 °C.

- Calculer le volume du digesteur ainsi que le temps de séjour moyen des boues.
- Calculer la masse de boues digérées en kg par jour en considérant qu'il y a conservation de la matière minérale dans le digesteur.
- Déterminer la production de méthane en m^3 par jour.

Données : - Production boues = 1660,75 t MS.an^{-1} - [MS] = 50 g.L^{-1}
- $(\frac{MVS}{MS})_{entrée\ digesteur} = 70\ \%$ - $(\frac{MVS}{MS})_{sortie\ digesteur} = 54\ \%$
- Biogaz composé à 68 % de CH_4 - $C_{V\ digesteur} = 1{,}8$ kg MVS.m^{-3}.j^{-1}
- Production biogaz par kg de boues digérées = 850 L

Extraits BTS ''Métiers de l'eau'' 2009

Calcul volume digesteur et temps de séjour

$$C_V \text{ digesteur} = \frac{Q_{massique}MVS}{\text{Volume digesteur}} \Rightarrow \text{Vol digesteur} = \frac{Q_{massique}MVS}{C_V \text{digesteur}} \text{ noté (1)}$$

$$(1) \Rightarrow \text{Volume digesteur} = \frac{\frac{\text{Production boues}}{365}(\frac{MVS}{MS})_{entrée}}{C_V} = \frac{\frac{1660.10^3}{365}.0{,}7}{1{,}8} = 1769 \text{ m}^3$$

$$\text{Temps de séjour} = \frac{\text{Volume}}{Q_{alimentation\ MS}} = \frac{\text{Volume}}{\frac{\text{Production boues}}{365[MS]_{BOUES}}} = \frac{1769}{\frac{1660.10^3}{365.50}} = 19{,}5 \text{ jours}$$

Calcul masse de boues digérées

$$\text{Flux MVS entrant} = (\frac{MVS}{MS})_{entrant}.\text{Production boues} = 0{,}7\frac{1660.10^3}{365} = 3183{,}5 \text{ kg.j}^{-1}$$

$$\text{Flux Matières minérales} = \text{Production boues} - \text{Flux MVS entrant} = \frac{1660.10^3}{365} - 3183{,}5 = 1364 \text{ kg.j}^{-1}$$

Si on a $(\frac{MVS}{MS})_{sortie} = 0{,}54$ alors $(\frac{MM}{MS})_{sortie} = 0{,}46$ (MM = Matières minérales)

On a conservation flux minéral donc flux $MM_{entrant}$ = flux MM_{sortie} = 1364 kg.j^{-1}

En conséquence, on a $MS_{sortie} = \frac{\text{flux}\ MM_{sortie}}{0{,}46} = \frac{1364}{0{,}46} = 2965{,}2$ kg.j^{-1}

$$\text{Donc Flux boues digérées} = \text{Flux } MS_{entrant} - \text{Flux } MS_{sortie} = \frac{1660.10^3}{365} - 2965{,}2 = 1582 \text{ kg.j}^{-1}$$

Calcul production gaz

Production de CH_4 = 68 % du biogaz formé et Biogaz formé en m^3 = 0,85. Masse boues digérées

Donc Production CH_4 = 0,68.0,85.1582 = 914 m^3.j^{-1}

PARTIE C : EAU POTABLE

Chapitre I

ELIMINATION DE L'AZOTE

L'élément azote existe principalement sous forme ionique, à savoir NH_4^+, NO_2^- et NO_3^-. Le décret 2001-1220 répertorie ces composés. L'ion NH_4^+ fait partie des paramètres indicateurs témoins du fonctionnement des installations et sa concentration maximale est de 0,1 mg.L^{-1}. Les ions NO_2^- et NO_3^-, limites de qualité, présente une teneur maximale respectivement de 50 et 0,5 mg.L^{-1}, et doivent respecter le ratio $(\frac{[NO_3^-]}{50} + \frac{[NO_2^-]}{3} < 1)$. Ces composés peuvent, au delà d'une certaine concentration, être dangereuses pour l'environnement et la santé publique. Dans les zones polluées, l'eau de surface présente généralement une proportion plus élevée de NH_4^+ que de NO_3^-. L'inverse est vrai en ce qui concerne les eaux souterraines. Les ions NO_2^-, très instables, n'existent à l'état naturel qu'en faible concentration. Des procédés physico-chimiques ou biologiques les éliminent.

1 - ORIGINE-NUISANCES

1.1 - Origine

L'origine de ces polluants est par ordre décroissant, l'utilisation massive d'engrais, les déversements industriels, les épandages de lisiers et le rejet des eaux résiduaires urbaines. La pollution se situe principalement en zone rurale et durant les pluies d'hiver qui lessivent les sols. Une étude a montré que les unités de production présentant une teneur supérieure à 50 mg.L^{-1} en NO_3^-, sont à 92,6 % rurales et alimentées en eaux souterraines.

1.2 - Nuisances-Toxicité

La pollution en ions NH_4^+ existe principalement pour les eaux de surface. La situation devient alarmante à partir d'une concentration de 2 mg.L^{-1}. Leur oxydation conduit à la formation d'ions NO_2^-. Ils sont en équilibre avec la forme gazeuse NH_3. Ces deux espèces sont très toxiques pour la faune aquatique et problématique pour la santé publique. Elles induisent une prolifération bactérienne sur le réseau, avec pour conséquence, la dégradation des qualités organoleptiques de l'eau et la corrosion des canalisations.

Mais les nitrates sont la principale source d'inquiétude. Ces ions se transforment en milieu acide faible et à hauteur de 5%, en ions nitrites. Ceux-ci sont toxiques pour l'organisme humain. Ce sont des agents vasodilatateurs puissants qui causent vertiges et hypotension. Ils s'oxydent au niveau des ions ferreux de l'hémoglobine pour redonner des nitrates. On obtient alors de la methémoglobine (MetHb) contenant des ions ferriques incapables de transporter les molécules d'oxygène. La cyanose apparaît à partir d'un taux de MetHb égal à 10 % et la mort, à compter de 70 %. Seuls les nourrissons sont sensibles à

ce processus. En effet, leur pH gastrique supérieur à 5, le favorise. Toute infection bactérienne agit en synergie en raison de l'activité nitrate réductase des micro-organismes. De plus, les ions nitrites donnent dans l'estomac, à pH acide, des dérivés N-nitrosodérivés en l'occurrence des nitrosamines et des nitroso-amides cancérigènes. Ces composés agissent par réaction d'alkylation au niveau des acides nucléiques. Une enquête, concernant 12 pays, atteste de la corrélation entre les nitrates et des cas de cancer gastrique.

La responsabilité de l'eau de boisson a été, et est toujours, largement mise en cause. En fait, l'eau du robinet n'entre que pour 16 à 23 % dans les apports journaliers en nitrate. L'enquête 'Diagonale des nitrates', analysant 400 menus représentant 15000 repas, montre que 20 % d'entre eux excèdent 50 % de la dose journalière admissible, avec une moyenne s'établissant à 134 mg. Le véritable apport est alimentaire. Il s'agit de légumes qui se comportent comme des éponges tels que radis, épinard, betterave, navet, laitue et céleri. Ils présentent des teneurs en nitrate de l'ordre de 2 à 4 $g.kg^{-1}$, avec la palme pour le radis rose qui peut atteindre un maximum de 8,2. Il faut savoir également que 80 % des petits pots pour bébé présentaient des taux de 50 mg kg^{-1} avec des pointes à 200. Il faut se souvenir que la DJA est de 3,65 mg $NO_3^-.kg^{-1}.j^{-1}$ et de 0,13 mg $NO_2^-.kg^{-1}.j^{-1}$.

2 - ELIMINATION DE L'AZOTE OXYDE : LES NITRATES

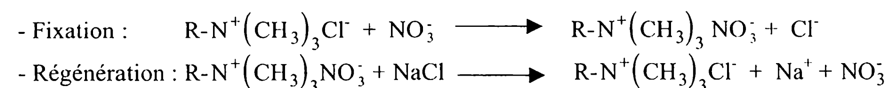
2.1 - Procédé physico-chimique

Plusieurs procédés furent proposés et expérimentés. On peut citer l'osmose inverse, l'électrodialyse, la distillation et l'échange d'ions. Ce dernier était connu depuis le milieu du XIXème siècle, mais les applications industrielles ne datent que des premières années du XXème.

2.1.1 - Principe

Le procédé par résine échangeuse d'ions ou dénitratation est le seul appliqué de nos jours. Il s'agit d'un échange réversible d'ions entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide appelé résine. Ces supports sont des résines anioniques fortement basiques de type 1 et 2, c'est à dire constituées d'une matrice à base de copolymère styrène-divinylbenzéne et porteuses de sites actifs de signe positif de type triméthylamine ou de diméthyléthanolamine. Ces résines doivent être agréées par le ministère de la santé et répondre à un cahier des charges très strict. L'agrément de leur emploi en santé publique date de 1985.

La dénitratation se déroule par cycle, comprenant une étape de fixation ou de production et une phase de régénération. Suivant les procédés développés par les producteurs, les flux d'eau brute sont descendants ou ascendants.



- Fixation : $R\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^- + NO_3^- \longrightarrow R\text{-}N^+(CH_3)_3NO_3^- + Cl^-$
- Régénération : $R\text{-}N^+(CH_3)_3NO_3^- + NaCl \longrightarrow R\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^- + Na^+ + NO_3^-$

Les résines, pendant la phase de production, ne fixent pas exclusivement les ions nitrates. La sélectivité ionique est par ordre décroissant : SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, HCO_3^-, OH^-.

L'intégralité des ions sulfates, 85 à 90 % des nitrates et 30 % des bicarbonates sont fixés. En outre, la concentration en chlorure augmente fortement, puisque l'échange se déroule équivalent par équivalent. En conséquence, l'eau traitée présente une forte modification de sa minéralisation ainsi qu'une baisse de pH. L'abaissement du TAC est voisin de 1°F et l'enrichissement en Cl^- de l'ordre de 50 $mg.L^{-1}$. Pour éviter ce problème, on peut préconiser une double régénération au NaCl, puis au $NaHCO_3$ au taux de 220 $g.m^{-3}$.

La capacité de la résine correspond au nombre d'équivalents ou de °F échangeables par unité de volume. En négligeant la fixation des bicarbonates, on peut écrire que la capacité de la résine en g $NO_3^-.L^{-1}$ est égale à $\dfrac{62}{1 + 1{,}3\dfrac{SO_4^{2-}}{NO_3^-}}$. On a donc 0,25 à 0,6 Eq NO_3^- par litre de résine, soit 15 à 37 g de nitrate.

La régénération fait appel à des saumures qui sont des solutions saturées en NaCl. Elles sont préparées à partir de sel gemme de qualité alimentaire, en faisant traverser un courant ascendant d'eau douce à travers une masse de sel, jusqu'à l'obtention de la saturation. Les solutions utilisées présentent des concentrations variant des 120 à 200 $g.L^{-1}$. Soixante pour cent servent à régénérer les résines mobilisées par les sulfates, 30 % pour les nitrates et 10 % pour les bicarbonates. Le liquide issu de la régénération des résines est appelé éluat. Du fait de ses fortes concentrations, son devenir pose des problèmes qui seront évoqués ci-après.

2.1.2 - Mise en œuvre

L'eau brute doit être exempte de MES responsables de colmatage, de matières organiques dont les matières humiques noircissent les résines, de résiduels d'oxydants pouvant attaquer les matrices et de micropolluants minéraux de type fer et manganèse qui risquent de précipiter. Les grains de résine ont un diamètre de l'ordre de 0,4 mm.

Lors de la production, on laisse une fuite en nitrate dans l'eau traitée de l'ordre de 5 $mg.L^{-1}$.
On réalise un mélange avec de l'eau brute, afin d'obtenir la concentration maximale admissible qui est de 25 $mg.L^{-1}$. Il existe donc un by-pass au niveau de la résine et le traitement ne concerne qu'une partie du débit nominal de l'usine. Les paramètres de dimensionnement sont la vitesse de filtration en $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ et la charge volumique dont l'unité est $m^{-3}.h^{-1}.m^{-3}$ de résine. La désinfection à l'acide peracétique est obligatoire. Dans le cas d'une coagulation préalable au sulfate d'alumine, un rinçage à la soude est nécessaire, si le pouvoir d'échange ionique se dégrade du fait de la pollution des résines par des sels d'aluminium.

Les phases de régénération se déroulent suivant les constructeurs, à co-courant ou à contre-courant. Elle comporte, dans tous les cas, la série de phases suivantes: soulèvement, injection saumure récupérée puis fraîche, poussage à l'eau, récupération de la saumure et enfin rinçage lent puis rapide. Le mode à co-courant nécessite des saumures très concentrées et on assiste à une fuite de nitrate au début du cycle suivant car ils se sont accumulés au bas de la résine. Le procédé à contre-courant présente de multiples avantages. L'inversion du flux permet une excellente régénération des couches inférieures de résines moins saturées par la saumure la plus concentrée ce qui permet une économie de sel.

L'échange ionique qui suit, est amélioré, car les eaux descendantes progressivement appauvries en NO_3^-, rencontrent des résines de plus en plus régénérées.

Le problème des éluats est important. On y retrouve des ions Na^+ et Cl^- à une concentration de 12 à 15 $g.L^{-1}$, des nitrates compris entre 6 et 13 $g.L^{-1}$, des sulfates à environ 6 $g.L^{-1}$ et des ions bicarbonates entre 2 et 5 $g.L^{-1}$. Leur devenir oscille entre l'élimination et la valorisation. Des tests d'évaporation ont été menés en Bretagne. La réduction de volume atteint 96 % et permet d'obtenir des sels cristallisés qui sont ensachés, enfûtés et mis en CET. Le moyen majoritaire est le rejet en mer ou rivière, en vérifiant la dilution dans le milieu naturel. Le rejet en station d'épuration est possible. Des études ont montré qu'un éluat, présentant un taux de 12 $g.L^{-1}$ en chlorure, n'a pas d'effet inhibiteur, si on respecte une charge en sodium de 2 $kg.m^{-3}.h^{-1}$ au niveau du bassin d'aération. L'utilisation de KCl à la place du NaCl aurait permis leur épandage. Mais l'inexistence de chlorure de potassium de qualité alimentaire et le surcoût de l'opération l'a rendu impossible. La société ECOPOL a essayé l'électrolyse pour produire du NaOCl sur site afin d'assurer la désinfection, mais la formation d'organochlorés à partir de l'eau brute, compromet cette solution.

Procédé	ECONIT OTV	NITRACYCLE SAUR	AZURION DEGREMONT
Phase de production			
Flux	descendant	ascendant	descendant
Charge volumique en $m^3.m^{-3}.h^{-1}$	4 à 60	20 à 30	NC
Vitesse en $m^3.m^{-2}.h^{-1}$	30	50	NC
Hauteur résine en m	0,7 à 2,5	1 à 1,5	NC
Phase de régénération			
Flux	ascendant	descendant	ascendant
Charge volumique	12	4	NC
Perte en eau en %	0,5 à 1,5	0,5 à 1,5	NC

***Tableau 1**- Comparaison de la dénitratation chez différents constructeurs.*

En Allemagne, a été développé le procédé CARIX. Un lit mélangé de 2 résines, l'une cationique faiblement acide sous forme d'H^+ et l'autre anionique forte sous forme d'HCO_3^-, permet l'élimination des nitrates en même que l'adoucissement de l'eau. La régénération est pratiquée à flux descendant avec une solution de dioxyde de carbone sous pression, additionnée d'une solution de carbonate de calcium, pour obtenir les ions bicarbonates. L'intérêt réside dans l'obtention d'un éluat sans chlorure de sodium. L'inconvénient est l'utilisation d'une résine faiblement acide, compliquant la mise en oeuvre de la régénération au CO_2. Il en résulte un surcoût important, tant que pour l'investissement et l'exploitation.

2.2 - Procédés biologiques

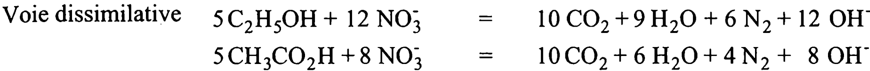
2.2.1 -Théorie

La respiration nitrate est connue depuis 1882 grâce aux travaux de Gayon et Dupetit. L'utilisation des nitrates se déroule généralement en milieu anoxie. La réduction est assimilatrice pour la biosynthèse des composés azotés et dissimilatrice en vue de couvrir les besoins énergétiques. Le carbone nécessaire à cette synthèse est apporté, soit sous forme organique, soit sous forme minérale tel que le dioxyde de carbone ou les bicarbonates.

Les micro-organismes autotrophes utilisent une source de carbone minéral et les hétérotrophes, du carbone organique. L'oxygène des nitrates est transféré à un réducteur, soit organique (C_2H_5OH ou CH_3CO_2H), soit minéral (S, H_2).

Métabolisme hétérotrophe

Voie dissimilative

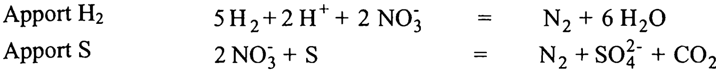


$$5\,C_2H_5OH + 12\,NO_3^- = 10\,CO_2 + 9\,H_2O + 6\,N_2 + 12\,OH^-$$

$$5\,CH_3CO_2H + 8\,NO_3^- = 10\,CO_2 + 6\,H_2O + 4\,N_2 + 8\,OH^-$$

Métabolisme hétérotrophe

Apport H_2 — Apport S



$$5\,H_2 + 2\,H^+ + 2\,NO_3^- = N_2 + 6\,H_2O$$

$$2\,NO_3^- + S = N_2 + SO_4^{2-} + CO_2$$

Le mode hétérotrophe nécessite un apport en carbone organique qui se trouve en trop faible concentration dans l'eau à traiter. L'apport peut se faire soit par de l'éthanol, soit par de l'acide acétique pour des rapports $\frac{C}{N}$ respectivement de 0,86 et de 2,24. En théorie, il faut supplémenter de 0,37 mg $C_2H_5OH.mg^{-1}$ NO_3^- et de 1,26 mg $CH_3CO_2H.mg^{-1}$ NO_3^-. En pratique, des taux nécessaires sont plus élevés. En conséquence, l'éthanol est plus économique. L'apport de phosphore, compris dans la fourchette de 4 à 6 µg $P.mg^{-1}$ NO_3^- éliminé, sous forme d'acide phosphorique, est indispensable. Tout phénomène de dénitrification hétérotrophe est difficile dans les eaux naturelles à potabiliser, du fait de la faible concentration de ces éléments. Des essais ont été réalisés sur un substrat carboné solide, en l'occurrence de la paille. Ce procédé, non encore agréé, sera explicité plus loin dans le chapitre.

Après prélèvement sur les filtres, les bactéries responsables du phénomène ont été identifiées. On peut distinguer les vrais dénitrificateurs qui produisent du diazote, tels que les *Bacillus* et surtout les *Pseudomonas*, respectivement à hauteur de 16 et 72 % de la population totale. Les faux dénitrificateurs qui s'arrêtent au stade des nitrites, comme les Enterobactéries et les *Listeria*, se développent surtout si le filtre est encrassé, donc en cas de problèmes de lavage. La littérature indique que la dénitrification est inhibée en deçà de 8 °C. Or, les bactéries isolées sont du type *Pseudomonas fluorescens* biotype II et *marginalis*, qui possèdent de bonnes capacités de développement à partir de 4 °C.

La dénitrification autotrophe nécessite l'apport d'hydrogène gazeux ou de soufre. Les équations donnent des rapports $\frac{H_2}{N}$ et $\frac{S}{N}$ respectivement à 0,08 et 0,26 $g.g^{-1}$. La croissance des bactéries et les processus enzymatiques sont lents comparativement aux hétérotrophes. La vitesse de filtration est très faible. L'addition de phosphore est indispensable. L'étude des filtres a montré que *Thiobacillus denitrificans* est la principale bactérie responsable du phénomène. Celui-ci peut se dérouler en milieu naturel, en particulier au sein de certaines nappes souterraines.

2.2.2- Procédés mis en oeuvre.

Les procédés basés sur le mode hétérotrophe sont les seuls existants en FRANCE. Tout système est basé sur un réacteur biologique suivi d'un filtre à sable ou à charbon actif. L'anoxie règne dans ce réacteur pour permettre la dénitrification. Le matériau doit

permettre la fixation des bactéries. Il s'agit le plus souvent d'argile comme le Biodagène ou la Biolite. La correction de pH est nécessaire en amont si on a affaire à des eaux acides peu minéralisées et en aval, dans le cas d'eaux entartrantes. Si la teneur en ammonium est supérieure à 1 $mg.L^{-1}$, une partie du débit est dirigé sur le réacteur et la totalité sur le filtre à sable où la nitrification se déroule. L'eau doit être aérée entre ces deux étages, par cascade ou par injection d'air process, au sein du filtre. Cette insufflation est séquentielle pour éviter toute embolie. Le débit d'air est égal à celui de l'eau traitée. Le sable seul peut être utilisé, mais il est préférable de mettre en place un bicouche CAG/sable d'épaisseur respective 0,5 et 1 m, avec insufflation d'air entre ces deux couches. En effet, le CAG permet un affinage. Une teneur en O_2 de l'eau brute entraîne un surdimensionnement du réacteur pour réserver la partie amont à la consommation de l'oxygène excédentaire, une surconsommation de l'éthanol et une accumulation de NO_2^- dans le milieu. Un surdosage du substrat carboné favorise le développement d'une flore non dénitrifiante.

L'eau dénitrifiée doit être absolument filtrée. Cette étape a pour fonction de retenir les MES et les agrégats bactériens issus du réacteur, d'éliminer les traces de NO_2^- et d'éthanol par voie biologique. Il faut savoir qu'un abattement d'1 mg de COT fait chuter la demande en O_3 et la turbidité de 50 %. Un collage au sulfate d'alumine ou au chlorure ferrique, au taux de 5 à 10 $mg.L^{-1}$, optimise la rétention des particules solides. L'eau traitée présente une augmentation du TAC, une turbidité de l'ordre de 0,1 à 0,2 NTU, un résiduel en nitrates, un taux en nitrites inférieur à 0,05 $mg.L^{-1}$ et une absence de goût et d'odeur. Une fuite en NO_3^- non nulle s'impose pour éviter tout résiduel important d'éthanol. On vérifie ce paramètre par un contrôle régulier du COT. La régulation par automatisme est à réaliser en fonction de la fuite en NO_2^-.

Le lavage du réacteur se déroule en plusieurs phases. Un détassage à l'air seul précède un lavage à contre-courant pour éliminer les gaz occlus. Une phase à co-courant permet d'entraîner la biomasse en excès. Ce cycle demande 2 à 3 m^3 eau par m^3 de matériau.

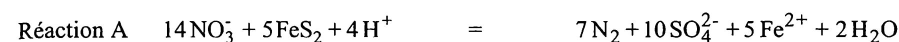
Un procédé de dénitrification sur site, non encore agréé, a été développé par le BRGM à Breuilpont dans l'Eure. Il utilise un substrat solide constitué de paille, exempte de lignine et de maërl. La paille, composée de cellulose, apporte le carbone tandis que le calcaire neutralise l'acidité libérée par la réaction. Ce procédé ne nécessite aucun apport exogène supplémentaire. Par contre, les inconvénients sont importants. La faible vitesse de filtration (0,3 $m.h^{-1}$) exige de grandes surfaces et l'existence de multiples passages préférentiels entraîne des zones non irriguées et des relargages importants de NO_2^-.

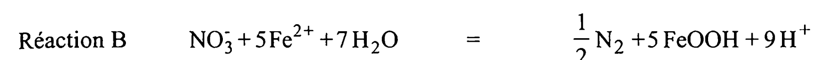
Une nouvelle technique, utilisant un lit de sable mobile, est actuellement en essais pilote. Le sable circule à contre-courant de l'eau à traiter, laquelle traverse le réacteur à flux ascendant. Le mouvement est rendu possible grâce à un air lift. Cette méthode permet une extraction permanente de la biomasse en excès.

Les procédés biologiques de dénitrification autotrophe n'existent pas en FRANCE. Depuis 1985, à MONCHENGLADBACH, l'élimination des nitrates est assurée par un processus à hydrogène. La teneur de l'eau brute est d'environ 100 mg $NO_3^-.L^{-1}$ et le débit nominal de 100 $m^3.h^{-1}$. L'hydrogène est injecté dans un saturateur sous une pression de 4 bars pour être dissous dans l'eau à traiter. Ceci permet d'abaisser le temps de contact à 9 minutes. La

vitesse de filtration est comprise entre 3 et 5 $m.h^{-1}$. Les besoins en H_2 sont de 0,1g H_2 par g de NO_3^- éliminés. La société OTV a fait breveter un procédé utilisant le soufre. Pour obtenir un rendement d'élimination égal à 90 %, il fallait que la vitesse soit de 0,4 $m.h^{-1}$, ce qui augmente d'autant les surfaces des ouvrages. Ce brevet n'a pas abouti au niveau industriel.

A PLOUDANIEL, ville située en BRETAGNE, le phénomène de dénitrification par fer métallique a été mis en évidence au sein des nappes souterraines. Le processus se déroule suivant les deux réactions suivantes :


Réaction A $14NO_3^- + 5FeS_2 + 4H^+ = 7N_2 + 10SO_4^{2-} + 5Fe^{2+} + 2H_2O$


Réaction B $NO_3^- + 5Fe^{2+} + 7H_2O = \frac{1}{2}N_2 + 5FeOOH + 9H^+$

Les bactéries responsables de ces processus sont respectivement *Thiobacillus denitrificans* et *Ferrobacillus ferroxydans*. En milieu naturel et en absence d'oxygène dissous, les nitrates sont réduits par la voie A par les pyrites qui sont des sulfures naturels de fer de formule FeS_2. Si cette voie est insuffisante, ou si la concentration en nitrate trop élevée, la réaction B augmente le potentiel de dénitrification. On obtient alors une stratification chimique en nitrates, dont la teneur est décroissante en fonction de la profondeur. Il existe donc des chances de puiser en sous-sol des eaux peu nitratées à forte profondeur, grâce à ce phénomène naturel. Ceci est la note d'optimisme pour certaines régions, comme la BRETAGNE, qui connaissent des problèmes quasiment insolubles avec les nitrates. Le surcoût dû au pompage en profondeur, est largement compensé par l'absence de traitement.

Paramètres	Hauteur matériau	Charge en nitrate	Temps contact	Production boue
Valeurs	1,0 m si v = 5 $m.h^{-1}$ 1,5 m si v = 8 $m.h^{-1}$ 2,0 m si v = 10 $m.h^{-1}$	2 à 5 kg $NO_3^-.m^{-3}.j^{-1}$	10 à 30 min	0,1 $kg.kg^{-1}$ NO_3^-

- *Apport en éthanol en* $g.m^{-3} = 0,5\left(NO_3^-{}_{EB} - NO_3^-{}_{ET}\right)x\,0,55O_2$ *ou* $2,1\left(N - NO_3^-\right) + 0,55O_2$.
- *Apport en P en* $g.m^{-3}$ *à partir de* $NaH_2PO_4 = \left(NO_3^-{}_{EB} - NO_3^-{}_{ET}\right)\frac{0,01}{4,4}$.

Tableau 2*- Paramètres moyens du filtre dénitrificateur.*

		NITRAZUR DN DEGREMONT	BIODENIT OTV	BIONITRACYCLE SAUR
Matériau	Nature	biolite L	biodagène	pouzzolane
	Taille en mm	2,7	3 à 6	3 à 6
	Hauteur en m	3	2	3
Sens du flux		ascendant	descendant	ascendant
Vitesse en $m.h^{-1}$		4 à 10	8 à 10	5 à 9
Elimination NO_3^-	en %	75	65 à 75	80 à 93
	en kg $N.j^{-1}$	10,2	10	45 à 66

Tableau 3*- Caractéristiques des procédés suivant les constructeurs.*
Le substrat carboné est de l'éthanol et la ressource est de l'eau souterraine. Les valeurs de dimensionnement sont moyennes et demandent des essais pilotes sur site. On peut remarquer que l'ensemble des constructeurs a adopté une régénération à contre-courant.

3 - ELIMINATION DE L'AMMONIUM

3.1- Procédés physico-chimiques

3.1.1- Oxydation

L'oxydant de choix est le chlore et ses dérivés. L'acide hypochloreux OHCl ou l'ion hypochlorite ClO^- oxydent l'azote ammoniacal en diazote par une suite de réactions qui mènent dans un premier temps à la formation de chloramines. L'expérience consiste à réaliser une série de flacons contenant une eau à 1 $mg.L^{-1}$ et une concentration croissante de chlore. On dose ensuite le chlore résiduel total et libre, les mono, les di et les trichloramines. L'évolution de la concentration de ces différentes espèces est reportée dans un graphe en fonction de la dose de chlore appliquée en $mg.L^{-1}$. C'est l'évaluation de la demande immédiate en chlore.

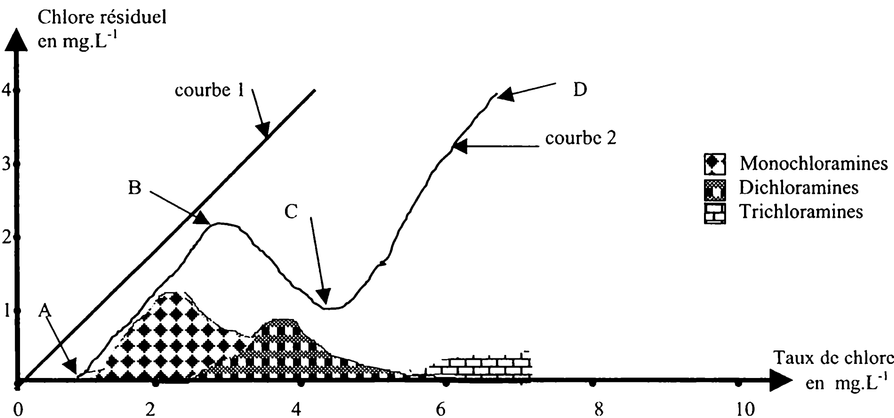


Figure 1- Courbe de la demande à court terme en chlore.

Intervalles	Interprétation	Equations - Remarques
O → A	Consommation instantanée du Cl_2 par éléments réducteurs minéraux tels que Fe^{2+}, Mn^{2+}, S^{2-}	rapport $\frac{Cl_2}{N} < 1$
A → B	Formation monochloramines	Cl_2 libre = 0 $\frac{Cl_2}{N} = 1\text{-}1{,}5$
B → C	Formation dichloramines jusqu'à $\frac{Cl_2}{N} > 5$. Le Cl_2 résiduel total diminue car il y a disparition mono et dichloramines	$2NH_2Cl + OHCl = N_2 + H_2O + 3HCl$ $NH_2Cl + NHCl_2 = N_2 + 3HCl$
C → D	Au point C, mono et dichloramines ont disparu : c'est le break point. Tout Cl_2 ajouté sera sous forme d'OHCl. Il y a un résiduel de trichloramines.	rapport $\frac{Cl_2}{N} = 7{,}6$

Tableau 4- Commentaires de la courbe de la demande en chlore.

Les réactions sont les suivantes:

- $NH_4^+ + HClO = NH_2Cl + H_3O^+$ Monochloramine
- $NH_2Cl + HClO = NHCl_2 + H_2O$ Dichloramine
- $NHCl_2 + HClO = NCl_3 + H_2O$ Trichloramine

Il faut se souvenir que le chlore combiné est la somme des différentes chloramines minérales et organiques. Le chlore libre est formé des espèces Cl_2, HClO et ClO^-.
La réaction globale peut s'écrire :

- $2NH_3 + 3HClO = N_2 + 3H_2O + 3HCl$

ou

- $2NH_4^+ + 3Cl_2 + 8H_2O = N_2 + 6Cl^- + 8H_3O^+$

Le rapport théorique $\frac{Cl_2}{N\text{-}NH_4^+}$ est égal à 7,6. Il s'agit du break point ou point critique, qui est le taux de chlore nécessaire pour obtenir le minimum de chlore résiduel total. La chloration à cette concentration entraîne la disparition totale de l'ammoniaque. En pratique, la quantité de chlore est très supérieure à la valeur théorique. Selon les auteurs, les taux mis en jeu peuvent être les suivants :

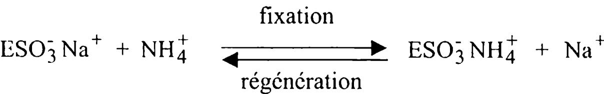
- $Cl_2 = 10\ NH_4^+$
- $Cl_2 = 8{,}5\ NH_4^+ + 0{,}5$ oxydabilité $KMnO_4 + 1{,}7\ NO_2^-$
- $Cl_2 = 7{,}6\ N\text{-}NH_4^+ + (0{,}5\text{-}0{,}7)$ COT

Le COT est exprimé en $mg.L^{-1}$. Pratiquement, pour être sûr de chlorer au delà du break point, il faut avoir une teneur en chlore résiduel libre d'au moins 0,4 $mg.L^{-1}$ et une différence entre chlore résiduel total et libre aussi faible que possible. Cette injection se déroule en tête de filière. C'est la préchloration.

Le chlore et ses dérivés sont de puissants agents de chloration. Ils réagissent fortement sur les matières organiques contenues dans l'eau brute. Il s'en suit la formation de composés organo-chlorés dont les trihalométhanes notés THM. Le chloroforme ($HCCl_3$) en représente 90%. On soupçonne ces molécules d'être cancérigène. Une préchloration efficace demande un temps de contact d'environ 2 heures. Désormais, la législation interdit la mise en œuvre d'un tel traitement. On peut alors envisager une postchloration avec un temps de contact d'une heure ou une solution biologique.

3.1.2- Echange ionique

Des résines synthétiques sulfoniques, dans lesquelles le matériau naturel est la clinoptilolite, catégorie des zéolites, retiennent relativement sélectivement les ions ammonium. L'échelle de sélectivité ionique est la suivante: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > H^+$.
Les réactions de fixation et de régénération s'écrivent de la façon suivante :



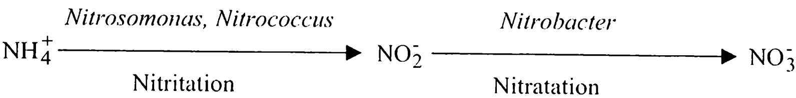
$$ESO_3^-Na^+ + NH_4^+ \rightleftharpoons ESO_3^-NH_4^+ + Na^+$$

La taille des grains de résine est de 0,4 à 1 mm. La capacité maximale est de l'ordre de 1,5 $mEq.g^{-1}$ et la charge hydraulique d'environ 20 $V.V.h^{-1}$. La régénération s'effectue avec des saumures à 2 %. Ce procédé très onéreux n'a pas encore d'applications industrielles.

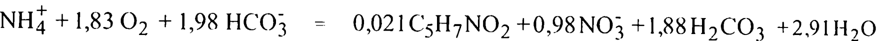
3.2 - Procédés biologiques

3.2.1 - Théorie

La nitrification repose sur l'énergie d'oxydation de NH_4^+ couplée à une biosynthèse autotrophique. Elle nécessite un apport important d'oxygène. On peut décomposer ce phénomène en deux étapes distinctes mettant en jeu deux types bactériens différents.



L'équation globale s'écrit :



$$NH_4^+ + 1{,}83\,O_2 + 1{,}98\,HCO_3^- = 0{,}021\,C_5H_7NO_2 + 0{,}98\,NO_3^- + 1{,}88\,H_2CO_3 + 2{,}91\,H_2O$$

La biomasse formée est symbolisée par l'entité $C_5H_7NO_2$.

Les conditions de bon déroulement du processus biologique sont les suivantes :
- apport de 4,3 $mg.L^{-1}\ O_2.mg^{-1}N NH_4^+$.
- consommation de 0,7 °F de TAC par mg $N - NH_4^+$ éliminé.
- respect d'un pH > 7,2 et d'une température ≥ 5°C.
- régularité de la teneur en NH_4^+ de l'eau brute.
- production de 0,17 mg de biomasse par mg $N - NH_4^+$ éliminé.

Un apport en phosphore de l'ordre de 0,5 $mg.L^{-1}$ est nécessaire dans certains cas, pour permettre le développement des bactéries. La vitesse de croissance de cette biomasse autotrophe est faible. Si la teneur en NH_4^+ de l'eau brute est sensiblement égale à 1 $mg.L^{-1}$, la cinétique de nitrification sera correcte si le taux d'oxygène dissous est à saturation, c'est à dire dans la fourchette de 7 à 10 $mg.L^{-1}$. Dans le cas contraire, une aération par cascade en amont ou par insufflation au sein du réacteur, est indispensable.

3.2.2 - Filière classique

Au sein de certaines filières de traitement, les filtres à sable, normalement destinés à la clarification finale, se voient coloniser par une biomasse nitrifiante. Afin que ce processus puisse se dérouler, il faut respecter les paramètres suivants :
- aération suffisante de l'eau décantée.
- absence de résiduels d'oxydants. En effet, ces composés peuvent mettre en péril la flore. La préchloration est à proscrire sauf si une déchloration est envisagée. Une préozonation est plus favorable car le résiduel d'O_3 est très fugace. l'oxygénation à saturation de l'eau assurée et le CODB formé facilite la croissance bactérienne.
- présence d'un autre process durant l'hiver car la nitrification est stoppée en deçà de 5°C.

- présence d'une désinfection finale efficace pour pallier aux défaillances par une chloration au break point, éliminer les éventuels NO_2^- et assurer la qualité bactériologique.

3.2.3 - Filière spécifique

Les réacteurs spécifiques ont des rôles multiples : éliminer les ions ammonium en excès, déferriser et démanganiser partiellement. En effet, plusieurs espèces bactériennes cohabitent selon les conditions d'oxydoréduction du milieu.

Le matériau choisi doit offrir un support d'accrochage bactérien efficace, c'est à dire développer une surface spécifique suffisante. Les meilleurs matériaux sont des argiles cuites dopées aux oligo-éléments du type Biolite et Biodagène. La pouzzolane et le charbon actif conviennent également. On recommande une granulométrie comprise entre 3 et 8 mm. Un temps de contact d'environ 20 minutes et un pH compris entre 6,8-8,5 doivent être respectés. Si la teneur de l'eau brute en NH_4^+ est supérieure à 1,5 $mg.L^{-1}$, un apport d'oxygène est indispensable par insufflation d'air en respectant le rapport $\frac{Q_{air}}{Q_{eau}}$ compris entre 1 et 1,5. Un résiduel en O_2 dissous d'au moins 2 $mg.L^{-1}$ est nécessaire pour éviter toute fuite de NO_2^-. Les vitesses de filtration sont , suivant les constructeurs, situées entre 4 et 20 $m.h^{-1}$. Les conditions de lavage sont classiques avec un enchaînement de séquences air-air plus eau-eau de rinçage. Il est impératif d'utiliser de l'eau traitée non chlorée. Si l'eau brute possède un faible TAC, il faut installer un réacteur comprenant du calcaire maërl.

L'eau traitée présente une baisse d'AT, une hausse du pH due au stripping du CO_2, une certaine charge en MES et agrégats bactériens, éventuellement des NO_2^- et une augmentation de 3,4 $mg.L^{-1}$ en NO_3^- par mg NH_4^+ éliminé. En conséquence, le réacteur biologique spécifique sera placé en amont d'une étape de clarification-désinfection.

Paramètres	Dénitrification	Dénitratation
Fonctionnement	Apport d'éthanol et de phosphore	NaCl et acide peracétique
Résidus	Biomasse sous forme de boues Fuites de NO_2^-	Eluats polluants
Equilibre calcocarbonique	Augmentation pH et TAC	Perte d'AT - Eau agressive
Salinité	-	Respect des normes Cl^- et SO_4^{2-} Corrosion lors de la régénération
MES de l'eau brute	Sensible	Très sensible
Limite de température	Limite inférieure à 3 °C	Peu d'influence
Suivi du processus	Fuite de NO_2^-	Fuite de NO_3^-

***Tableau 5**- Comparatif entre procédés biologique et physico-chimique d'élimination des nitrates.*

EXERCICES

1.1 Une eau souterraine présente les caractéristiques suivantes :

$[Na^+] = 3$ mg.L^{-1} $[NO_3^-] = 6°F$ TAC = 10 °F $[SO_4^{2-}] = 125$ mg.L^{-1} pH = 7,2

- Donner l'évolution de la minéralisation de cette eau en supposant que 100 % du débit d'eau brute passe sur les résines dénitratantes

---

On reprend les pourcentages moyens de fixation des différentes espèces chimiques, soit :

$NO_3^- = 6°F = 1,2$ mEq —(90 % fixation)→ 1,08 mEq Cl^- + 0,12 mEq NO_3^-

$HCO_3^- = 122$ mg.L^{-1} = 2 mEq —(30 % fixation)→ 0,6 mEq Cl^- + 1,4 mEq HCO_3^-

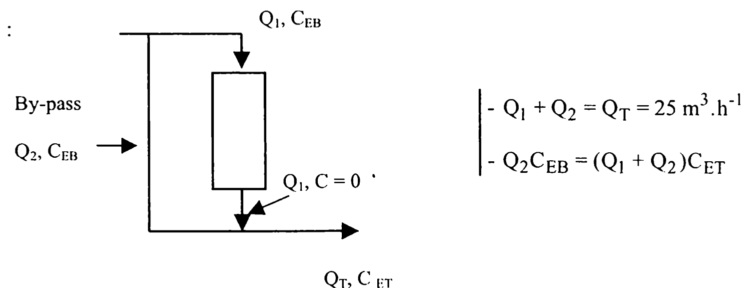
$SO_4^{2-} = 125$ mg.L^{-1} = 2,6 mEq —(100 % fixation)→ 2,6 mEq Cl^-

La composition de l'eau traitée est donc:
- 4,28 mEq Cl^- soit 152 mg.L^{-1}
- 0,12 mEq NO_3^- soit 7,44 mg.L^{-1}
- 1,40 mEq HCO_3^- soit 85,4 mg.L^{-1}

1.2 Une eau souterraine présente une concentration en nitrate de 85 mg.L^{-1}. On met en place une dénitratation sur un débit de 25 m^3.h^{-1} et dont la valeur de l'eau traitée en NO_3^- est fixée à 10 mg.L^{-1}. Un by-pass d'eau brute est mis en place.

Etablir les débits d'eau passant sur la résine et par le by-pass en supposant que 100 % des NO_3^- sont fixés.

On a donc :



$$\begin{cases} Q_1 + Q_2 = Q_T = 25 \text{ m}^3.\text{h}^{-1} \\ Q_2 C_{EB} = (Q_1 + Q_2) C_{ET} \end{cases}$$

Du système d'équations, on tire : $Q_2 = (Q_1 + Q_2)\dfrac{C_{ET}}{C_{EB}} = 25 \times \dfrac{10}{85} = 2,95$ m^3.h^{-1}

En conséquence, $Q_1 = Q_T - Q_2 = 25 - 2,95 = 22,05$ m^3.h^{-1}

1.3 On cherche à éliminer les ions ammonium d'une eau à visée de potabilisation.

- Calculer la dose nécessaire de Cl_2.
- Calculer le débit de la pompe doseuse de Cl_2.

Données: - $[N-NH_4^+] = 0,95$ mg.L^{-1} - $C_{NaOCl} = 25$ g.L^{-1} - $Q_{EB} = 250$ m^3.h^{-1}
- $[N-NO_2^-] = 0,2$ mg.L^{-1} - IP = 5 mg.L^{-1}

Calcul de la dose de Cl_2

$$(Cl_2) = 8,5\,NH_4^+ + 0,5\,IP + 1,7\,NO_2^- = (8,5 \times 1,22) + (0,5 \times 5) + (1,7 \times 0,657) = 14 \text{ mg.L}^{-1}$$

La quantité de Cl_2 est égale à $[Cl_2] \times Q_{EB} = 0,014 \times 250 = 3,5$ kg.h^{-1}

Calcul du débit de pompe doseuse

$$Q_{pompe} = \text{Quantité } Cl_2 / C_{NaOCl} = \frac{3500}{25} = 140 \text{ L.h}^{-1}$$

1.4 Soit une eau contenant 100 mg.L^{-1} d'ions nitrates.

- Calculer le volume de résine nécessaire pour traiter cette eau.
- Calculer le temps de séjour de l'eau dans la cuve.

Données : - Capacité résine = 0,85 mEq.g^{-1} - Densité = 5 kg.m^{-3} - $Q_{EB} = 100$ m^3.h^{-1}
- Volume cuve = 1,3 volume résine

Calcul du volume de résine

$$\text{Flux de } NO_3^- = C_{EB} \times Q_{EB} = 0,1 \times 100 = 10 \text{ kg.h}^{-1} = 161,3 \text{ Eq.h}^{-1}$$

Quantité résine est égale à $\dfrac{\text{Nombre Eq } NO_3^-}{\text{Capacité résine}} = \dfrac{161,3}{0,85} = 189,8$ kg résine

Volume résine est égal à $\dfrac{\text{Quantité résine}}{\text{Masse volumique}} = \dfrac{189,8}{5} = 37,96$ m^3

Calcul du temps de séjour

Volume cuve = 1,3 volume résine soit $1,3 \times 37,96 = 49,35$ m^3

Temps de séjour = $\dfrac{\text{Volume cuve}}{Q_{EB}}$ soit $\dfrac{49,35}{100} = 30$ min

---

1.5 Le processus biologique de dénitrification est choisi pour traiter une eau présentant une concentration de 75 mg.L^{-1} de NO_3^-. Le débit d'eau brute est de 50 m^3.h^{-1}.

- Calculer la surface de filtration et le temps de contact.
- Calculer les apports d'éthanol et de phosphore nécessaires.

Données : - vitesse de filtration = 8 m.h^{-1} - $[O_2]$dissous = 2 mg.L^{-1}
- hauteur de matériau = 1,5 m - $[NO_3^-]_{ET} = 10$ mg.L^{-1}

$$\text{Surface} = \frac{Q}{V} = \frac{50}{8} = 6{,}25\ m^2 \qquad \text{et temps de contact} = \frac{\text{volume}}{Q} = \frac{Sxh}{Q} = \frac{6{,}25 \times 1{,}5}{50} = 11\ \text{minutes}$$

$$\text{Apport d'éthanol} = 0{,}5(NO^-_{3EB} - NO^-_{3ET}) \times 0{,}55 O_2 = 0{,}5(75 - 10) \times 0{,}55 \times 2 = 35{,}75\ g.m^{-3}$$

$$\text{Apport de P} = (NO^-_{3EB} - NO^-_{3ET})\frac{0{,}01}{4{,}4} = (75 - 10)\frac{0{,}01}{4{,}4} = 0{,}148\ g.m^{-3} = 7{,}4\ g.h^{-1}$$

1.6 Une usine de production d'eau potable traite les ions ammonium par voie biologique spécifique.

- Calculer l'apport d'O_2 nécessaire pour procéder au traitement.
- Calculer le débit d'air.
- Calculer la production journalière de biomasse.

Données : - $[N - NH_4^+] = 2{,}45\ mg.L^{-1}$ - $Q_{EB} = 200\ m^3.h^{-1}$

Apport d'O_2 ⇒ 4,18 mg O_2 par mg N = 4,18 x 2,45 = 10,24 mg.L^{-1} soit 2050 $g.h^{-1}$

Or, dans les conditions normales de pression et de température, la quantité d'O_2 dans un m^3 d'air est de :

$$\frac{0{,}20 \times \text{volume air en litres}}{\text{volume molaire}} \times MM\,O_2 = \frac{0{,}20 \times 1000}{22{,}4} \times 32 = 285.7\ g\,O_2 \text{ par } m^3 \text{air}$$

Soit un *débit d'air* égal à $\frac{\text{besoins en } O_2}{285{,}7} = \frac{2050}{285{,}7} = 7{,}17\ m^3.h^{-1}$

Production de biomasse ⇒ 0,17 mg de biomasse par mg N nitrifié

Production de biomasse ⇒ flux N x 0,17 = $[N - NH_4^+] \times Q_{EB} \times 24 \times 0{,}17 = 2\ kg.j^{-1}$

La production de biomasse est faible car il s'agit de bactéries autotrophes.

Chapitre II

LES PESTICIDES

Au 19[ème] siècle, les premiers produits phytosanitaires réellement efficaces étaient la bouillie bordelaise à base de $CuSO_4$ puissant fongicide et l'arsénite de cuivre (AsCu) utilisé comme insecticide. Ces composés étaient de nature minérale. La synthèse chimique organique a pris le relais. Les pesticides sont des micropolluants organiques de synthèse. Leurs dénominations sont nombreuses et on trouve des catégories de produits tels que les herbicides, fongicides, insecticides, nématocides, algicides et acaricides. Ces composés sont utilisés en agriculture, dans les industries du bois et de la construction et pour le désherbage. De 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans. En 2005 en France, 76000 tonnes soit 5,4 $kg.ha^{-1}.an^{-1}$ ont été utilisées pour un chiffre d'affaires de 1,8 milliards d'euros. Il est à noter que dix pour cent de cette consommation est due aux usages non agricoles. Le plan Ecophyto, application du Grenelle II de l'environnement, prévoit une réduction de 50% de l'usage des pesticides dans un délai de 10 ans et l'interdiction de 53 substances dangereuses. La toxicité de certaines molécules est réelle pour les animaux et l'homme. Leur élimination nécessite une adaptation de la filière de traitement. Il existe environ 25000 molécules différentes en Europe dont 500 à 600 réellement utilisées.

1- GENERALITES

1.1 - Présentation des familles de pesticides

On limitera la description à quelques substances actives parmi les principales familles de pesticides.

Le DDT a été le premier produit phytosanitaire utilisé à échelle mondiale pour la lutte contre l'anophèle responsable du paludisme. Son emploi est désormais interdit. Ce composé fait partie de la famille des organochlorés ainsi que le lindane, l'aldrine et la dieldrine.

Les organophosphorés tels que le parathion et le malathion sont utilisés en remplacement du DDT. Ils présentent l'avantage de ne pas s'accumuler dans les organismes.

Les herbicides dérivés de l'acide phénoacétique sont des auxines (hormones de croissance des végétaux) de synthèse. Ils furent massivement utilisés au Vietnam comme défoliants.

Les représentants de la famille des triazines sont d'utilisation courante en agriculture. L'atrazine et la simazine, composés solubles, se rencontrent de plus en plus fréquemment dans les eaux.

Leur structure chimique confère aux pesticides un caractère hydrophobe. Ils sont très peu solubles dans l'eau et se concentrent dans les huiles (hydrocarbures), les sédiments et les parties lipidiques des organismes. Le mode d'action des phytosanitaires est identique quelque soit la structure de la molécule. En effet, ces composés bloquent la transmission des électrons entre les photosystèmes 1 et 2. Les triazines inhibent la synthèse de l'ATP en se liant aux peptides des thylakoïdes.

Molécules de synthèse	Fonctions chimiques	Matières actives
Herbicides		
Aminophosphonates	Phosphonates	Glyphosate ; AMPA
Amides	Acétamides	Alachlore* ; Métolachlore*
Ammonium quaternaire	Ammonium	Diquat* ; Paraquat*
Carbamates	Dérivés acide carbamique	Diallate* ; Triallate
Urée substituées	Urée halogénée	Linuron* ; Diuron*
Triazines	Triazines halogénées	Atrazine* ; Simazine* (+ métabolites)
Insecticides		
Carbamates	Dérivés acide carbamique	Carbaryl* ; Carbofuran*
Organochlorés	Halogénés	Lindane* ; Endosulfan*
Organophosphorés	Phosphates, phosphonates	Terbufos* ; Méthylparathion*
Pyréthrinoïdes de synthèse	Esters	Deltaméthrine
Fongicides		
Carbamates	Dérivés acide carbamique	Carbendazime*
Imidazoles	Imidazole chloré	Prochloraze
Triazoles		Propiconazole

** : Spécialité phytosanitaire interdite en France*
AMPA : acide aminométhyl-phosphonique : produit de dégradation du glyphosate

***Tableau 1**- Exemples de phytosanitaires recherchés dans l'eau de consommation humaine*

1.2 - Toxicité

La toxicité des pesticides est directement liée à leur persistance dans les sols ou les eaux, ainsi qu'à leur bioaccumulation dans certains tissus. Ainsi, la durée de ½ vie des organochlorés est d'une quinzaine d'années dans les sols. Par contre, les triazines persistent 2 à 3 ans dans les eaux. Le phénomène d'infiltration est responsable de la contamination des eaux souterraines, le ruissellement de celle des eaux superficielles. L'impact des phytosanitaires sur l'environnement et sur la faune est fonction de la nature chimique de la molécule qui induit sa persistance, sa mobilité, sa toxicité et son caractère de bioaccumulation.

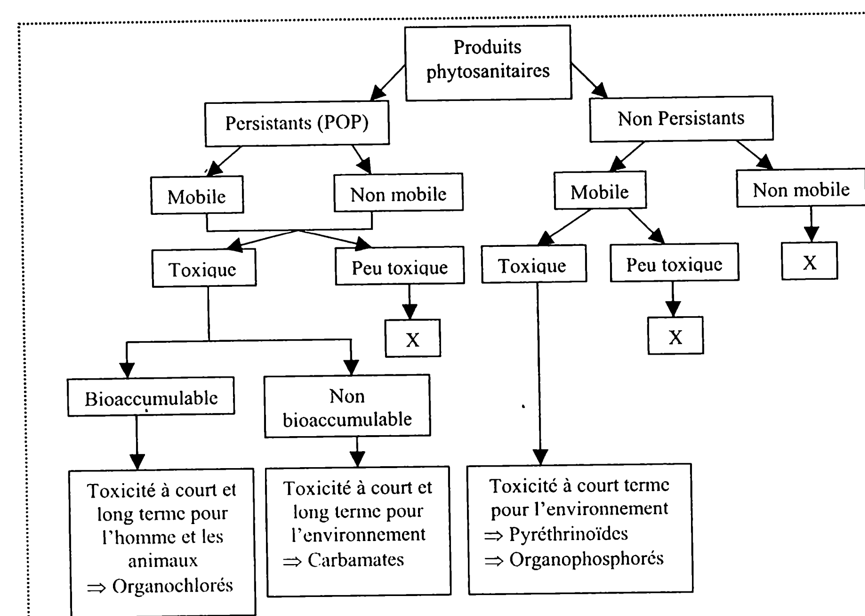
La bioaccumulation dans les tissus graisseux est due au caractère hydrophobe de certains pesticides. Une étude a montré que ce phénomène provoque une augmentation de la concentration de la dieldrine d'un facteur 10^3 entre le producteur primaire et le consommateur final dans les chaînes alimentaires. En effet, le phytoplancton peut présenter un taux de 10^{-3} mg.kg^{-1} pour une concentration de 1,6 mg.kg^{-1} pour le foie du cormoran. Il s'agit de la toxicité chronique. Ce phénomène est très difficile à mettre en évidence, sauf à mener des analyses complexes.

La nocivité des pesticides n'est pas la même selon leur nature et leur formule chimique. Les organochlorés et phosphorés ont une toxicité aiguë très élevée de l'ordre de quelques µg.L^{-1} sur les animaux. Il s'agit de toxique neurotrope qui inhibe l'influx nerveux

en se fixant sur la membrane des neurones. Ils perturbent la fécondité et ont un effet tératogène important. Des atteintes hépatiques et rénales sont également possibles. Les pesticides de la famille des carbamates sont des inhibiteurs de l'acétylcholinestérase au niveau des synapses. Les triazines peuvent se transformer en nitrosamines cancérigènes.

Dès 1970, la faune des grands lacs américains présentait des taux de métabolites du DDT extrêmement élevés. Dans les années 90, les scientifiques ont noté des effets délétères sur la faune et l'homme. Chez les gastéropodes, des caractères mâles étaient relevés chez des femelles (phénomène imposex). Chez les reptiles, les femelles présentaient des malformations ovariennes et des spermatozoïdes anormaux accompagnés de micropénis chez les mâles. En ce qui concerne les mammifères, une augmentation de cas de cryptorchidie et une baisse du nombre de spermatozoïdes (hypospadias) étaient démontrées.

Chez l'homme, on note des pathologies de la sphère génitale et en particulier le syndrome de dysgénésie testiculaire (SDT) ainsi que la diminution du nombre de spermatozoïdes de l'ordre de 2 % par an. Ces dérèglements de l'appareil reproducteur mâle sont dus à certains pesticides (organochlorés en particulier) qui sont de puissants perturbateurs endocriniens. D'après Kavlock, ces molécules sont des agents exogènes qui interfèrent avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles responsables de l'homéostasie, de la reproduction, du développement et du comportement. Ces perturbateurs imitent et inhibent les hormones sexuelles naturelles (androgènes et oestrogènes) et altèrent les neurotransmetteurs. Il s'agit de xénohormones. Des études ont montré qu'un millième de milliardième de g de DDT (Dichlorodiphényltrichloroéthane) ou de BCP (Biphénylpolychlorés) soit un picogramme (10^{-12} g) suffit pour affecter le système hormonal d'un fœtus.



X : aucun effet sensible ni pour la faune ni pour l'homme

***Figure 1**- Impact et devenir des pesticides dans le milieu récepteur*

Le cas du glyphosate ou (N-phosphonométhyl)glycine de formule $C_3H_8NO_5P$ soit $(OH)_2$-PO-CH_2-NH-CH_2-CO_2H est particulier. Cet herbicide systémique a été longtemps présenté comme hautement biodégradable. Or, le glyphosate et son produit de dégradation l'AMPA (acide aminométhyl-phosphonique) sont détectés principalement dans les eaux de surface où ils sont retrouvés respectivement dans 50% et 26 % des analyses effectuées mais aussi en plus faibles proportions dans les eaux souterraines. De plus, les analyses de toxicité devraient intégrer la molécule active mais aussi les adjuvants. Dans le cas présent, le mélange glyphosate et de polyoxyéthylène amine, tensioactif utilisé pour fixer le principe actif sur le feuillage des plantes, semble toxique pour l'environnement.

1.3 - Réglementation

En 2008, une étude de l'observatoire des résidus de pesticides a montré que 91,9% de la population française consommait une eau respectant en permanence les limites de qualité. Ce constat est rassurant mais il est obtenu dans un certain nombre de ressources par la mise en place de traitements adéquats.

En effet, en 2007, 52% des stations des eaux superficielles étaient inaptes pour l'utilisation à titre d'eau potable. Le nombre impressionnant de 66 molécules étaient retrouvées avec des pics de 8,6 $\mu g.L^{-1}$ pour le S-métolachlore.

L'IFEN (Institut français de l'Environnement) a réalisé une étude en 2006 concernant les principales molécules présentes dans les eaux de surface et souterraine. En ce qui concerne les premières, 243 substances actives ont été quantifiées sur 476 recherchées. Le nombre de 121 molécules sur 447 recherchées ont été retrouvées dans les eaux souterraines.

Eaux de surface	AMPA ; Diuron ; Déséthylatrazine ; Atrazine ; Glyphosate
Eaux souterraines	Déséthylatrazine ; Atrazine ; Simazine ; AMPA ; Glyphosate

AMPA : acide aminométhyl-phosphonique : produit de dégradation du glyphosate

Tableau 2*- Principales molécules retrouvées en 2006 dans les ressources*

Le décret 2001-1220 considère les pesticides comme paramètres limites de qualité. Si les concentrations de ces composés dépassent le maximum autorisé la distribution de l'eau est interdite. Il est à noter que les limites de qualité doivent être respectées aux points normaux d'usage autrement dit les robinets.

La concentration maximale autorisée est de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ par substance individualisée sauf pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorépoxyde dont la limite est 0,03 $\mu g.L^{-1}$. La somme des pesticides individualisés détectés et quantifiés y compris les sous-produits de dégradation et métabolites ne doit pas dépasser 0,5 $\mu g.L^{-1}$.

2 - PROCEDES D'ELIMINATION

2.1 – Etude expérimentale

De nombreux tests de laboratoire peuvent être effectués pour évaluer avec la plus grande précision possible le process adapté à l'élimination des pesticides.

La stabilité de ces molécules est quantifiée en flacon de verre inactinique en présence d'air à 20°C avec une matrice constituée d'eau de réseau dopée à 10 $\mu g.L^{-1}$ de la spécialité testée. La concentration de la majorité des pesticides ne baisse que de 10 % sur 6 jours. Par contre, l'Aldrine voit sa teneur chutée de 90 % en 5 jours.

Principe	Conditions	Résultats
Photolyse	-Volume 1L -Temps contact = 5 à 10 mn -Lampe 15 W et λ = 254 nm -Matrice dopée à 10 $\mu g.L^{-1}$	-Elimination dépend de la nature de la molécule étudiée
Stripping	-Volume 1L -Temps contact = 10 à 30 mn -Matrice dopée à 10 $\mu g.L^{-1}$ -ratio air/eau = 10, 20 et 50	-Elimination Lindane, atrazine et aldicarbe inférieure à 20 % -Elimination Aldrine et HCB supérieure à 90 %
Coagulation/Floculation Décantation	-Agitation 3 mn à 200 $trs.mn^{-1}$ puis 15 mn à 50 $trs.mn^{-1}$ -Décantation 60 mn -Eau brute dopée à 10 $\mu g.L^{-1}$	-Elimination moyenne < 20 % -Elimination Aldrine = 68 % En général, adsorption sur les flocs puis décantation
Filtration sable	-Eau décantée dopée à 10 $\mu g.L^{-1}$ -Temps contact = 20 mn -v = 3 $m.h^{-1}$ -Colonne de 1 m et de diamètre 2 cm	-η < 20 % pour HCB, Linuron -Elimination par adsorption sur particules en suspension ou sur enveloppe organique des grains de sable (21,2 mg $COT.g^{-1}$ sable)
Adsorption	-Eau filtrée dopée à 100 $\mu g.L^{-1}$ -Temps contact = 5 j -CAP en poudre -Agitation par retournement	-Elimination moyenne de 95 %
Biodégradation	-Temps contact = 4 h -v = 0,25 $m.h^{-1}$ -Matrice dopée à 10 $\mu g.L^{-1}$ -Colonne 1 m et diamètre 2 cm -Eau filtrée sable et charbon	-Très peu de biodégradation sauf Linuron (24%), Lindane (34%) et Méthylparathion (23%). -Elimination par hydrolyse, assimilation bactérienne, oxydation, adsorption

Tableau 3*- Panorama des différents tests de laboratoire en vue d'éliminer les pesticides*

L'élimination de l'atrazine a été particulièrement étudiée. Les résultats sont reportés au niveau de la figure 2. Les principales méthodes d'élimination ont été testées en laboratoire dans les conditions décrites dans le tableau 3.

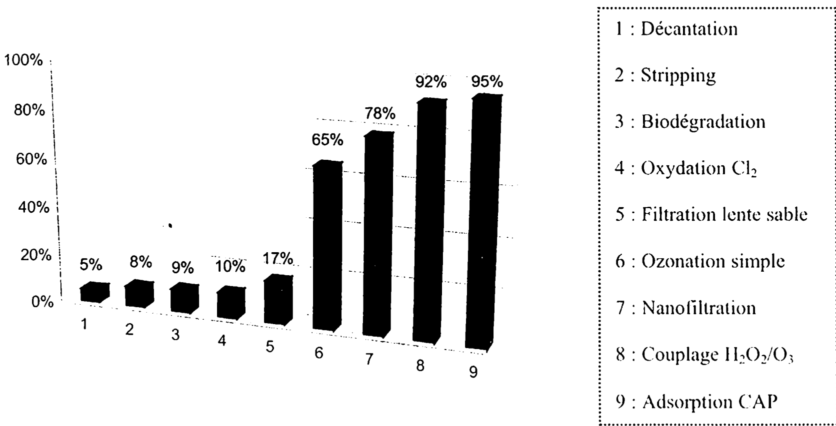


Figure 2*- Procédés d'élimination de l'atrazine et pourcentages associés*

On note que le stripping et la clarification dans son ensemble sont inefficaces. La biodégradation reste anecdotique. Les seuls procédés d'élimination mis en œuvre au laboratoire et théoriquement efficaces sont dans l'ordre croissant l'ozonation simple, un procédé membranaire la nanofiltration, l'oxydation avancée ou couplage H_2O_2/O_3 et l'adsorption sur charbon actif.
Ces premiers résultats sont à considérer avec beaucoup de recul. La nanofiltration et l'adsorption permettent la rétention physique des molécules de pesticides alors que l'oxydation ne fait qu'en modifier la structure chimique. Le couplage activateur/O_3 en l'occurrence H_2O_2/O_3 (perozonation) transforme l'atrazine en sous-produits d'oxydation tels simazine, désisopropylatrazine et déséthylatrazine. La molécule source est modifiée mais l'eau traitée contient des composés de type pesticides. En conséquence, pour être conforme avec les dispositions du décret 2001-1220, ce procédé d'oxydation est à proscrire dans les filières d'élimination des pesticides.
Dans le cas de dépassement des limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable, le CSHPF (Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de la France) demande de privilégier une autre ressource, de faire appel à l'adsorption ou à la rétention membranaire et interdit l'oxydation radicalaire de type perozonation qui donne lieu à la formation de sous-produits polaires.

2.1 - Efficacité des procédés

Les procédés conventionnels de traitement de l'eau (clarification, oxydation conventionnelles) sont inefficaces sur les pesticides. Ces composés sont en généralement très solubles donc non coagulables ni décantables. Seuls l'aldrine et l'hexachlorobenzène sont respectivement éliminés à hauteur de 68 % et 21 % par une clarification bien menée. Les procédés d'oxydation avancée sont désormais interdits. Seuls les procédés de filtration membranaire tels que la nanofiltration et le process CRISTAL ainsi que l'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains sont efficaces et sûrs.

Pour mémoire, les procédés d'oxydation avancée utilisaient un couplage O_3/H_2O_2, O_3/UV, H_2O_2/UV. En effet, l'action directe de la molécule d'ozone sur les sites électrophiles est sans effet sur les pesticides. Seuls les radicaux $OH^{\cdot}$ et $HO_2^{\cdot}$ sont suffisamment réactifs pour casser les molécules. La décomposition de l'ozone permet l'obtention massive et rapide de ces radicaux libres. Le couplage avec l'eau oxygénée ou les UV accélère ce processus. Il s'agissait du procédé perozone qui se déroulait en 2 cuves pour un temps de contact global de 6 minutes, un taux de traitement égal à 4 $gO_3.m^{-3}$ eau et un rapport $\frac{H_2O_2}{O_3} = 0{,}4\ g.g^{-1}$. Une faible alcalinité et une teneur réduite en COT étaient nécessaires.
En effet, les ions HCO_3^- piègent les radicaux libres et le COT consomme l'ozone. Le résiduel d'H_2O_2 est à tester car 1 g consomme 3 g de Cl_2.

2.3 - Procédés d'adsorption

Ces techniques sont abordées dans le chapitre VI partie A. L'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) est conseillée dans le cas d'une pollution de faible durée en raison du coût d'exploitation. Les doses à mettre en oeuvre varient de 10 à 30 $g.m^{-3}$ suivant les rendements d'élimination recherchés. Le choix du CAP s'effectue à partir d'essais jar-test

et en appliquant les règles de calcul de modèles mathématiques de type isotherme de Freundlich. Le CAP peut être utilisé en couple avec les filtres à CAG (charbon actif en grains) afin d'en augmenter la durée de vie. Il est à noter que le CAP est perdu dans les boues hydroxydes et sa concentration peut y atteindre 1000 à 1500 $g.m^{-3}$. La capacité d'adsorption moyenne des pesticides peut varier de 0,08 à 0,02 $mg.g^{-1}$ selon des teneurs en COT de 1 à 6 $mg.L^{-1}$. Tout le problème est de détecter les pointes de pollution.

Une étude a démontré que l'injection de CAP doit se réaliser au niveau du décanteur en amont de celle du coagulant afin d'éviter une forte dégradation de l'eau décantée. En effet, dans le cas contraire le nombre de particules de floc présentes en aval du décanteur peut être triplé. L'injection en amont ne provoque qu'une légère augmentation du taux de coagulant et permet un meilleur rendement d'élimination des pesticides. Il faut savoir que l'équilibre ne peut pas être atteint en situation industrielle.

Il est à noter que le CAP peut être associé à l'ultrafiltration dans le procédé CRISTAL (Combinaison de Réacteurs Intégrant Séparation par membranes et Adsorption des Liquides) qui a pour but d'adsorber d'abord les pesticides sur le CAP lui-même retenu par la membrane.

La filtration sur charbon actif en grains est conseillée en cas de pollution chronique. Le choix du charbon dépend de la teneur en COT de l'eau brute. En effet, il existe une compétition entre les pesticides et le COT. La capacité de fixation est de l'ordre de 30 à 50 µg de pesticide par gramme de charbon. Le temps de contact est fonction de la température et de l'utilisation simultanée du filtre en adsorption de micropolluants et filtration biologique. Dans le cas de l'adsorption simple, on peut retenir un temps de contact de 8 minutes pour une température supérieure à 12 °C et de 10 minutes dans le cas contraire. Il faut majorer ces temps de 5 minutes pour des filtres à deux fonctions. La fuite maximale admissible en pesticide est de 0,1 $\mu g.L^{-1}$.

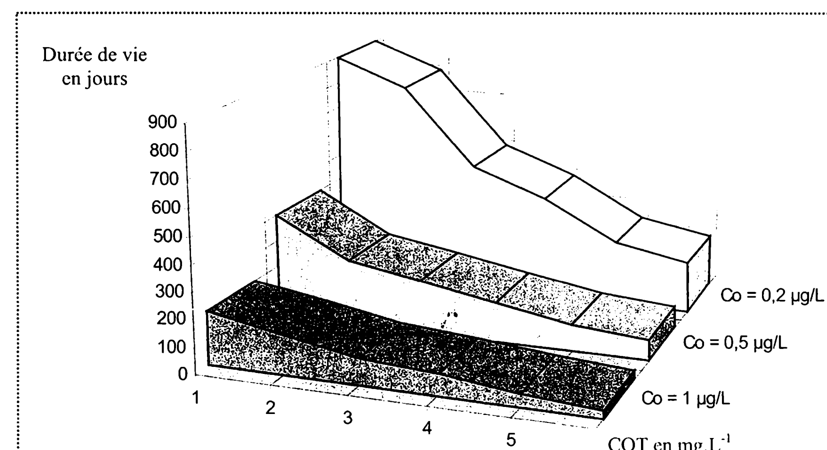


***Figure 3**- Durée de vie d'un filtre charbon actif en grains.*
Co est la teneur en atrazine de l'eau à traiter. Le taux admissible en sortie est de 0,1 $\mu g.L^{-1}$. Le temps de contact est de 10 minutes. Ce graphique démontre que la seule adsorption est insuffisante en cas de fortes concentrations de pesticides et de COT.

Une étape d'interozonation peut augmenter les performances de la filtration CAG. En effet, les phénomènes de rétention des pesticides sont optimisés en raison de la plus grande disponibilité des sites d'adsorption induits par la biodégradation des matières organiques. Il faut se souvenir que l'ozone transforme le carbone organique dissous réfractaire (CODR) en carbone organique dissous biodégradable (CODB) assimilé par le biofilm présent à la surface des grains de CAG. L'augmentation des performances du CAG est quantifiée par un accroissement d'un facteur 2,5 du ratio $\frac{\text{volume filtré}}{\text{volume CAG}}$ avant régénération.

Néanmoins, l'équilibre n'étant jamais atteint en usine, les fuites en sortie de filtres CAG sont liées aux variations ponctuelles et brutales de la concentration des pesticides des eaux à traiter. Une étape d'interozonation augmente les performances d'une filtration CAG.

2.4- Procédés membranaires

Trois procédés membranaires peuvent être envisagés pour réaliser l'élimination des pesticides : l'ultrafiltration couplée au CAP (procédé CRISTAL), la microfiltration associée au CAP et la nanofiltration. L'osmose inverse n'a pas pour finalité cette étape d'affinage.

Le procédé CRISTAL couple une adsorption sur CAP à une ultrafiltration sur membranes à fibres creuses. L'injection du charbon se réalise sur la boucle de recirculation afin d'optimiser le mélange eau/CAP. La membrane est une frontière physique infranchissable aux particules de charbon actif qui a auparavant fixé les micropolluants organiques tels que pesticides, composés sapides, précurseurs d'organo-chlorés et carbone dissous organique. Il est à noter que toutes ces molécules ne sont pas stoppées par l'UF. La rétention du CAP est absolue et indépendante des variations de qualité de la ressource. La technique CRISTAL permet d'exploiter l'intégralité des avantages du CAP à savoir cinétique d'adsorption élevée, souplesse du traitement, dosage évolutif et compétition entre matière organique et pesticides très limitée.

L'exemple de l'usine de Vigneux sur Seine illustre parfaitement l'efficacité du procédé CRISTAL dont l'installation est décrite dans le tableau ci-après.

Dose CAP $g.m^{-3}$	**8 à 12**	Surface membrane par module en m^2	**55**
Capacité $m^3.j^{-1}$	**55000**	Flux en $L.h^{-1}.m^{-2}$	**200**
Nombre de racks	**8**	Fréquence rétrolavage par h	**1**
Nombre de modules par rack	**28**	Fréquence régénération par an	**6**

Tableau 4- *Caractéristiques de l'installation CRISTAL à Vigneux sur Seine*

Les pourcentages obtenus dans l'élimination de l'atrazine au sein de l'usine précitée sont répertoriés dans le tableau 5.

	Eau brute	**Eau clarifiée**	**CAG neuf**	**CAG saturé***	**CRISTAL**
[atrazine] $\mu g.L^{-1}$	1,8	1,65	0,1	0,8	0,06
% élimination	-	8,3	94,4	55,5	96,7

* : après 20000 $m^3.m^{-3}$

Tableau 5- *Comparaison de l'efficacité des différents procédés vis-à-vis de l'élimination atrazine*

On note les performances du CRISTAL et sa durabilité par rapport à la filtration CAG.

Une amélioration notable de plusieurs paramètres de qualité de l'eau distribuée est à noter après l'installation du procédé CRISTAL sur l'installation de Vigneux sur Seine.

	COT en $mg.L^{-1}$ Sortie usine	**COT en $mg.L^{-1}$ Réseau**	**Demande en Cl_2 en $mg.L^{-1}$**	**$[Cl_2]$ combiné en $mg.L^{-1}$**	**THM en $\mu g.L^{-1}$**
Avant	2,3	2,2	0,13	0,14	20 à 90*
Après	0,65	0,7	0,06	0,03	6 à 14*

** : En été après préchloration due à la présence d'algues*

Tableau 6- *Evolution de la qualité d'eau distribuée avant et après l'installation du CRISTAL*

En conclusion, on peut affirmer que les performances du procédé CRISTAL en terme d'élimination des pesticides et d'amélioration de la qualité de l'eau en sortie d'usine sont excellentes.

La nanofiltration (NF) est l'autre procédé membranaire particulièrement adapté aux polluants microorganiques de type pesticides.
L'efficacité du procédé dépend de la nature de la membrane employée et des caractéristiques physico-chimiques des molécules à savoir la solubilité, la taille (poids moléculaire), la structure moléculaire (polarité, encombrement stérique). Un haut poids moléculaire (> 300 $g.mol^{-1}$) et une faible solubilité dans l'eau favorisent un abattement élevé.

Les mécanismes mis en jeu lors d'une NF diffèrent par rapport au CRISTAL, à savoir :

- Adsorption de complexes ''matières organiques-pesticides'' à la surface de la membrane,
- Exclusion stérique (sélection par la taille),
- Adsorption à l'intérieur de la membrane avec diffusion sélective en fonction de la solubilité du pesticide dans la membrane.

En conséquence, les micropolluants les mieux éliminés le sont du fait du faible seuil de coupure de la membrane et du poids moléculaire à l'exclusion du Diuron qui présente un moment polaire élevé ainsi qu'un faible encombrement stérique dû à la linéarité de la molécule.

Une étude a évalué l'efficacité de la nanofiltration vis-à-vis de l'élimination de certains pesticides en fonction de l'origine de l'eau. En effet, les analyses ont porté sur les reliquats de pesticides après NF alimentée soit par de l'eau filtrée sable (EFS) ou par de l'eau filtrée charbon actif en grains après interozonation (EF CAG).

	Simazine	**Atrazine**	**Isoproturon**	**Diuron**
EFS	85	78	78	45
EF CAG	62	68	65	36

Tableau 7- *Pourcentages d'élimination après NF en fonction de l'origine de l'eau à traiter*

L'analyse du tableau précédent montre que certains pesticides sont trop faiblement éliminés (Diuron). Le rendement est satisfaisant mais pas parfait pour les triazines. Les performances de la NF chutent si l'eau a préalablement subi une ozonation suivie d'une filtration CAG.En effet, l'action de l'ozone fait chuter la fraction de matière organique de poids moléculaire élevé. Or, les pesticides, en particulier les triazines, s'adsorbent sur les molécules organiques de forte masse qui sont retenues par les membranes. De plus, la biofiltration biologique qui se déroule à la surface du CAG amplifie ce phénomène. En conséquence, une étape de filtration CAG est à déconseiller en amont d'une nanofiltration qui a pour but la rétention des pesticides. Par contre, dans un souci de sécurité étant donné les pourcenta-

ges d'élimination des pesticides, une filtration CAG en aval de la NF est préconisée pour garantir le respect des limites de qualité imposées par le décret 2001-1220.

L'installation de Méry sur Oise présente une étape de nanofiltration composée de 3 étages en série parallèle. Les étages 1, 2 et 3 sont respectivement constitués de 2 fois 54, 54 et 28 modules. Il s'agit de modules spiralés à membrane composite. Le débit traité est de 140000 $m^3.j^{-1}$ et la pression de service de l'ordre de 15 bars. Le taux de conversion global est de 85 %. Les rendements moyens d'élimination des pesticide sont compris dans la fourchette de 60 à 85 %. La protection de l'installation de NF nécessite un traitement chimique visant à inhiber la précipitation des ions SO_4^{2-} qui risquent de colmater la membrane. La mise en place d'une filtration de sécurité de type microfiltration présentant un seuil de coupure de 5 µm en amont direct de la NF est indispensable. La reminéralisation après traitement peut être nécessaire.

EXERCICES

2.1 On traite une eau contaminée par l'atrazine par le procédé d'oxydation avancée O_3/H_2O_2. Le débit d'eau de l'usine est de 750 $m^3.h^{-1}$
- Calculer le débit de la pompe doseuse de peroxyde d'hydrogène.

Données : - $[O_3]$ = 4 $g.m^{-1}$ - $[H_2O_2]$ mère = 39,6 $g.L^{-1}$ - rapport $\frac{H_2O_2}{O_3} = 0{,}4\ g.g^{-1}$

Le rapport $\frac{H_2O_2}{O_3} = 0{,}4\ g.g^{-1}$ permet de calculer la concentration du peroxyde d'hydrogène.

On a donc $\Rightarrow$ $[H_2O_2] = 0{,}4[O_3] = 0{,}4 \times 4 = 1{,}6\ g.m^{-3}$

La quantité d'H_2O_2 est égale au produit $[H_2O_2] \times Q_{EB}$ soit $1{,}6 \times 750 = 1200\ g.h^{-1}$

Le débit de la pompe d'H_2O_2 est égale au rapport quantité d'H_2O_2 / $[H_2O_2]$ soit $\frac{1200}{39{,}6} = 30{,}3\ L.h^{-1}$.

2.2 Dans une tour de contact, la première cuve permet d'éliminer les pesticides et la deuxième, le maintien d'un Ct adéquat.
- Calculer le volume respectif de chacune des cuves.

Données : - Ct = 1,6 $mg.L^{-1}.min$ - $[O_3]$ = 0,4 $mg.L^{-1}$ - Q_{EB} = 500 $m^3.h^{-1}$
-Temps de séjour total = 12 minutes

Calcul du volume de la deuxième cuve.

La valeur du Ct est égale à 1,6 donc $T = \frac{1{,}6}{C} = \frac{1{,}6}{0{,}4} = 4$ minutes soit 0,0667 heures

avec Temps contact = volume cuve / débit donc volume = temps x débit = 0,0667 x 500 = 33,3 m^3

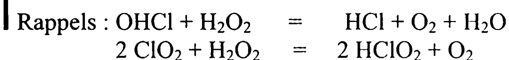
Calcul du volume de la première cuve

Le temps de contact = temps total - temps cuve 2 égal à 12 - 4 = 8 minutes soit 0,134 heures

avec volume = temps x débit = 0,134 x 500 = 67 m^3.

2.3 Un résiduel d'H_2O_2 est dosé dans l'eau ozonée par manganimétrie. Le volume de prise d'essai d'H_2O_2 est de 20 mL, la solution dosante est du $KMnO_4$ de concentration 10^{-4} $moles.L^{-1}$ dont la chute de burette est de 5 mL.

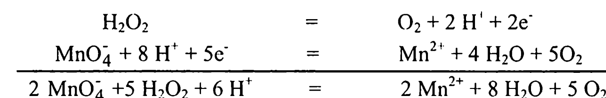
- Calculer le résiduel d'H_2O_2 en $mg.L^{-1}$.
- Calculer la surconsommation de désinfectant par ce résiduel.



Rappels : $OHCl + H_2O_2 = HCl + O_2 + H_2O$
$2\ ClO_2 + H_2O_2 = 2\ HClO_2 + O_2$

Calcul de la concentration du résiduel d'H_2O_2.

Il s'agit d'un dosage d'oxydoréduction entre H_2O_2 et $KMnO_4$ dont les équations de réaction chimique s'écrivent :



$$H_2O_2 = O_2 + 2\ H^+ + 2e^-$$
$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5O_2$$
$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 5\ O_2$$

La relation littérale s'écrit $2\ n\ H_2O_2 = 5\ n\ MnO_4^-$ donc $[H_2O_2] = \frac{5[MnO_4^-]\text{Volume } MnO_4^-}{2\ \text{Volume } H_2O_2}$

L'application numérique donne $[H_2O_2] = \frac{5 \times 10^{-4} \times 5}{2 \times 20} = 6{,}25.10^{-5}\ moles.L^{-1}$ soit 2,125 $mg.L^{-1}$.

Calcul de la consommation des désinfectants.

L'équation $OHCl + H_2O_2 = HCl + O_2 + H_2O$ donne un rapport massique $\frac{OHCl}{H_2O_2}$ égal à $\frac{52{,}5}{34} = 1{,}54$. Donc, 1 mg d'$H_2O_2$ consomme 1,54 mg d'OHCl.

En conséquence, la consommation d'OHCl est égale à 1,54 x$[H_2O_2]$ = 1,54 x 2,125 = 3,27 $mg.L^{-1}$

L'équation $2\ ClO_2 + H_2O_2 = 2\ HClO_2 + O_2$ donne un rapport massique $\frac{2ClO_2}{H_2O_2}$ égal à $\frac{135}{34} = 3{,}97$. Donc, 1 mg d'H_2O_2 consomme 3,97 mg de ClO_2.

En conséquence, la consommation de ClO_2 est égale à 3,97 x $[H_2O_2]$ = 3,97 x 2,125 = 8,43 $mg.L^{-1}$

2.4 Un jar test sur une eau présentant de l'atrazine est réalisé. On ajoute dans chaque bécher des doses croissantes de charbon actif en poudre suivant le tableau ci-dessous :

Béchers	1	2	3	4
Dose de CAP en $mg.L^{-1}$	5	10	20	30
Atrazine résiduel en $\mu g.L^{-1}$	0,165	0,1	0,07	0,025

[Atrazine] eau brute = 0,31 $\mu g.L^{-1}$

- A partir de l'équation de Freundlich, établir la relation entre la masse d'atrazine adsorbée et la concentration résiduelle.

L'équation de Freundlich s'écrit $\frac{x}{m} = Q_e = K_f C_e^{1/n}$. Sa linéarisation donne l'expression suivante :

$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e$ avec C_e = concentration en atrazine résiduelle.
m = dose de CAP ajoutée en $mg.L^{-1}$.
x = masse d'atrazine adsorbée.

Ce	log Ce	$\frac{x}{m}$	$\log\frac{x}{m}$
0,165	- 0,78	$2,80.10^{-5}$	-4,55
0,1	-1	$2,05.10^{-5}$	-4,68
0,07	-1,15	$1,17.10^{-5}$	-4,93
0,025	-1,6	$0,93.10^{-5}$	-5,03

La linéarisation donne une droite d'équation de la forme y = ax + b. Pour déterminer les coefficients de cette droite, on choisit deux points de coordonnées : (-1; - 4,68) et (-1,15; - 4,93).

On peut alors écrire le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} -A + B = -4,68 \Rightarrow B = A - 4,68 \\ -1,15A + B = -4,93 \quad (2) \end{cases} \qquad (A \equiv n\ ;\ B \equiv K_f)$$

$(2) \Rightarrow -4,93 = -1,15A + A - 4,68$ donc $A = \frac{-4,93 + 4,68}{-0,15} = 1,67$

On en déduit la valeur de B qui est égale à 1,67 - 4,68 = -3,01 donc B = -3,01

L'équation de la droite s'écrit donc y = 1,67 x - 3,01

On a donc $\log\frac{x}{m} = 1,67 \log C_e - 3,01 = \log C_e^{1,67} - 3,01$, ce que l'on peut encore écrire sous la forme suivante : $\frac{x}{m} = C_e^{1,67} 10^{-3,01} = (9,77.10^{-4}) C^{\frac{1}{0,59}}$ $\Rightarrow K_f = 9,77 . 10^{-4}$ et n = 0,59

Cette expression permet de calculer les deux constantes de Freundlich, en l'occurrence K_f et n.

2.5 - Calculer la quantité nécessaire de charbon actif en poudre pour respecter les normes de potabilité de l'eau.

Données : [Simazine]eau brute = 0,3 $\mu g.L^{-1}$ - équation = $\frac{x}{m} = (2,34.10^{-4}) C^{\frac{1}{0,93}}$

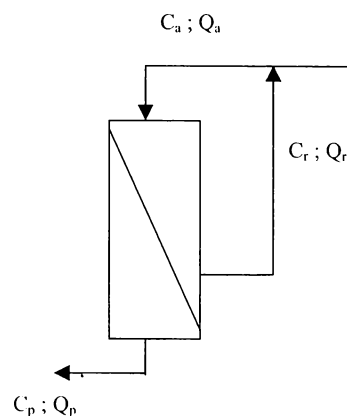
De l'équation, on tire la valeur de $m = \frac{x}{(2,34.10^{-4}) C^{\frac{1}{0,93}}}$ avec le paramètre x égal à 0,2 $\mu g.L^{-1}$.

En effet, x est la masse de simazine adsorbée. Elle est donc égale à ($[Simazine]_{EB}$ - [Norme]). Le résiduel de simazine dans l'eau devant être au maximum de 0,1 $\mu g.L^{-1}$.

On a $m = \frac{0,2}{(2,34.10^{-4})(0,1)^{\frac{1}{0,93}}} = 1,016.10^4\ \mu g.L^{-1}$, soit un taux de traitement de 10,16 $mg.L^{-1}$ de charbon actif en poudre.

2.6 On étudie le phénomène d'adsorption membranaire des pesticides dans le cas d'une nanofiltration.

- Ecrire la relation théorique du taux d'adsorption membranaire noté A en fonction des débits d'alimentation Qa, de perméat Qp, de recirculation Qr et des concentrations correspondantes Ca, Cp et Cr.



Par définition, on a

Taux adsorption A = $\frac{\text{ce qui arrive} - \text{ce qui sort}}{\text{ce qui arrive}}$ (1)

$(1) \Rightarrow A = \frac{C_a Q_a - (C_p Q_p + C_c Q_c)}{C_a Q_a}$

$(1) \Rightarrow A = 1 - (\frac{C_p Q_p + C_c Q_c}{C_a Q_a})$

Pour écrire le taux d'adsorption A, il faut considérer le bilan des flux entrant et sortant. On entend par flux le produit d'une concentration par le débit correspondant.

A ne pas confondre avec le taux de rétention Rm qui est ici équivalent au taux d'abattement des pesticides avec $Rm = \frac{C_a - C_p}{C_a} = 1 - \frac{C_p}{C_a}$. La notion de taux d'abattement ne concerne que les concentrations.

2.7 On teste deux charbons F400 et TE60 spécifiques de l'élimination des pesticides. On réalise un jar-test avec une concentration initiale d'atrazine C_0 égale à 10 $\mu g.L^{-1}$. On ajoute une masse croissante m de charbon à tester. Après réaction, on dose la concentration de pesticides dans la phase liquide à l'équilibre C_e.

- Donner les constantes remarquables de ces deux charbons étudiés.
- Choisir le charbon le mieux adapté à l'adsorption de l'atrazine. Justifier.

Données :

log Ce	-5	-6	-7	-8	-9	-10
log x/m F400	- 4,1	- 4,3	- 4,5	- 4,7	- 4,85	- 5,15
log x/m TE60	- 4,7	- 4,8	- 4,9	- 5	- 5,15	- 5,3

Détermination des constantes n et K_f

On utilise l'équation de Freundlich $\Rightarrow \log\frac{x}{m} = \log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e$ du type y = ax + b

Cas du charbon F400

$$\begin{cases} -8a + b = -4{,}7 \text{ notée (1)} \\ -5a + b = -4{,}1 \text{ notée (2)} \end{cases} \Rightarrow (1)-(2) \Rightarrow a = 0{,}2 \quad \text{puis en remplaçant a dans (1) ou (2)} \Rightarrow b = -3{,}1$$

On a donc $\log\frac{x}{m} = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e = -3{,}1 + 0{,}2\log C_e \Rightarrow C_e^{0,2}10^{-3,1} = (7{,}9.10^{-4})\,C_e^{1/5}$

On a pour le charbon F400, les constantes n = 1/5 et $K_f = 7{,}9.10^{-4}$

Cas du charbon TE60

$$\begin{cases} -8a + b = -5 \text{ notée (1)} \\ -5a + b = -4{,}7 \text{ notée (2)} \end{cases} \Rightarrow (1)-(2) \Rightarrow a = 0{,}1 \quad \text{puis en remplaçant a dans (1) ou (2)} \Rightarrow b = -4{,}2$$

On a donc $\log\frac{x}{m} = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e = -4{,}2 + 0{,}1\log C_e \Rightarrow C_e^{0,1}10^{-4,2} = (6{,}3.10^{-5})\,C_e^{1/10}$

On a pour le charbon TE60, les constantes n = 1/10 et $K_f = 6{,}3.10^{-5}$

Choix du charbon le mieux adapté

Dans le cas général, on peut écrire $\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \Rightarrow m = \frac{x}{K_f C_e^{1/n}}$

Avec x masse d'atrazine adsorbée. Elle est donc égale à ([Atrazine]$_{EB}$ - [Norme]). Le résiduel d'atrazine dans l'eau devant être au maximum de 0,1 $\mu g.L^{-1}$, soit x = 10 – 0,1 = 9,9 $\mu g.L^{-1}$

Cas du charbon F400 :

$$m = \frac{x}{K_f C_e^{1/n}} = \frac{9{,}9}{(7{,}9.10^{-4})(0{,}1)^{1/5}} = 19{,}8 \text{ mg.L}^{-1}$$

Cas du charbon TE60 :

$$m = \frac{x}{K_f C_e^{1/n}} = \frac{9{,}9}{(6{,}3.10^{-5})(0{,}1)^{1/10}} = 198 \text{ mg.L}^{-1}$$

On note qu'un facteur 10 sépare les deux charbons pour fixer la même quantité d'atrazine à l'avantage du F400.

Chapitre III

FER-MANGANESE

Le fer et le manganèse sont des oligo-éléments indispensables à notre organisme. Ces éléments ne présentent donc aucun danger pour la santé publique excepté pour une absorption massives de manganèse. Ils sont répertoriés dans les paramètres indicateurs témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau potable. Les concentrations limites sont de 50 et 200 $\mu g.L^{-1}$ respectivement pour le fer et le manganèse. Ils provoquent néanmoins des désagréments d'ordre esthétique et organoleptique. Le fer donne une coloration rouge et un goût métallique à l'eau. Les sanitaires et le linge peuvent présenter des tâches rouilles. La corrosion et l'obstruction des canalisations sont possibles par la précipitation et la formation de dépôts générateurs de piles.

1- RAPPELS DE CHIMIE

1.1- Elément fer

On peut rencontrer le fer à l'état naturel sous 3 états d'oxydation :

0 : métal à l'état pur dénommé fer natif rencontré dans les mines.

+2 : fer bivalent appelé fer ferreux, noté Fe II, existant surtout sous forme dissoute Fe^{2+}.

+3 : fer trivalent appelé fer ferrique, noté Fe III, rencontré à l'état précipité $Fe(OH)_3$.

Le fer ferreux apparaît en milieu réducteur. On rencontre les formes Fe^{2+} et $Fe(OH)^+$ à partir des équations reportées dans le tableau 2. Dans la majorité des eaux naturelles, dont le pH est inférieur à 8,3, l'ion Fe^{2+} prédomine sous forme dissoute. Le principal précipité d'hydroxyde ferreux répond à la formule $Fe(OH)_2$. Sa formation n'est réelle qu'à partir d'un pH de l'ordre de 10 à 11. En conséquence, un traitement de déferrisation ne peut être basé sur ce phénomène compte tenu de l'élévation extrême de pH nécessaire en cours de traitement.

Le fer III ou ferrique se rencontre dans les eaux riches en dioxygène dissous et à potentiel rédox élevé. Pour des valeurs croissantes de pH, on assiste aux réactions successives entre Fe^{3+} et les molécules d'eau, car les ions hydroxydes sont absents. Le tableau 1 donne les différentes formes du fer III en fonction du pH.

pH	< 2	2 à 4	4 à 4,5	4,5
Formes de Fe III	Fe^{3+}	$Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OH)_2^+$	$Fe(OH)_3$

Tableau 1 *-Formes de Fe III en fonction du pH.*

On peut noter que le fer sous forme Fe^{3+} ne se rencontre que dans les eaux naturelles très acides. En conséquence, le fer dissous est exclusivement le fer ferreux.

Le fer peut se lier avec des molécules appelées ligands pour former des complexes. Dans le cas de liaison avec des sulfates, des phosphates ou des silicates, on a affaire aux complexes minéraux. Si les agents complexants sont des acides humiques, il s'agit alors d'une chélation entre l'ion ferreux et des groupes fonctionnels de charge négative. Les complexes minéraux ou organiques posent de sérieux problèmes pour le traitement de déferrisation. En effet, le fer est très difficilement oxydable car il est protégé.

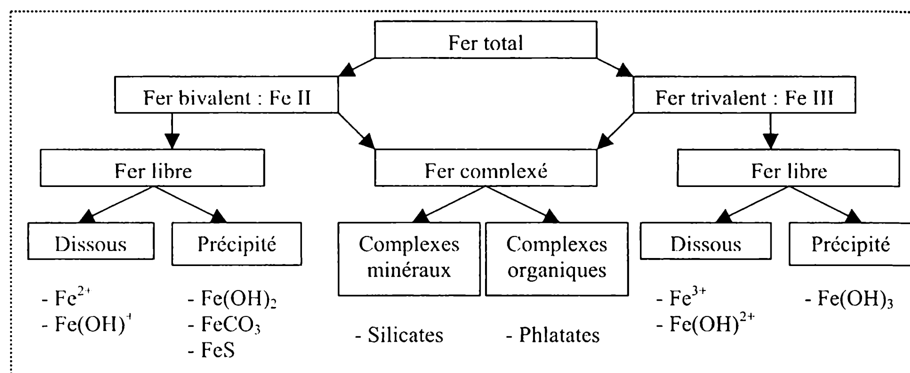


***Figure 1**-Panorama des formes de l'élément fer*

1.2- Le manganèse

Suivant le degré d'oxydation, le manganèse se présente sous les formes suivantes :

+2 : Mn II : Ion manganeux Mn^{2+} sous forme dissoute.

+3 : Mn III : Mn_2O_3 (sesquioxyde de manganèse) qui n'existe que sous forme de précipité.

+4 : Mn IV : Ion manganique Mn^{4+} forme dissoute et le précipité de dioxyde de manganèse MnO_2

Dans les eaux naturelles, on rencontre principalement le manganèse bivalent Mn^{2+} et $Mn(OH)^{+}$ à pH basique. Le composé Mn^{4+} n'est qu'un intermédiaire de réaction. La formation du précipité $Mn(OH)_2$ n'est possible que pour un pH supérieur à 11,5. Les formes trivalente et quadrivalente n'existent que sous forme de précipités.

Réactions	Conditions de pH	Formes
$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^{+} + H^{+}$		fer ferreux dissous
$Fe(OH)^{-} + OH^{-} = Fe(OH)_2$	10 à 11	fer ferreux précipité
$Fe(OH)_2 + OH^{-} = Fe(OH)_3^{-}$	> 12	fer ferreux précipité
$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3$	> 8 et TAC élevé	fer ferreux précipité
$Fe^{3+} + H_2O = Fe(OH)^{2+} + H^{+}$	2 à 4	fer ferrique dissous
$Fe(OH)^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^{+} + H^{+}$	4 à 4,5	fer ferrique dissous
$Fe(OH)_2^{+} + H_2O = Fe(OH)_3 + H^{+}$	> 4,5	fer ferrique précipité
$Mn^{2+} + H_2O = Mn(OH)^{+} + H^{+}$	10	manganèse dissous
$Mn(OH)^{+} + OH^{-} = Mn(OH)_2$	> 11,5	manganèse précipité

***Tableau 2** - Réactions du fer et du manganèse dans l'eau.*

Ce tableau donne l'ensemble des réactions concernant l'intégralité des formes du fer. Celles-ci ne peuvent coexister en même temps dans le milieu aquatique. Les conditions de pH et de potentiel rédox définissent leur existence.

1.3- Diagramme de stabilité Fer-Manganèse

Le fer change d'état physico-chimique (dissous, précipité) en fonction du pH, du potentiel rédox du milieu et des réactions de complexation. L'ensemble des réactions d'oxydoréduction permettent d'obtenir un diagramme potentiel-pH dit diagramme thermodynamique ou de Pourbaix. La droite représentative des conditions d'équilibre, partage l'espace en deux régions qui correspondent chacune à la forme prédominante. On peut alors définir des domaines d'existence ou de stabilité de ces différentes formes décrits dans la figure 2.

Les caractéristiques des eaux souterraines naturelles permettent de définir un domaine d'existence représenté par la surface ABCDE dont les paramètres remarquables sont des valeurs de pH de 5 à 8 et de potentiel rédox de 0 à + 400 mV. Dans le domaine ainsi défini, les formes de fer sont le Fe^{2+} dissous et le précipité $Fe(OH)_3$. Le diagramme confirme donc l'absence de fer sous l'état Fe^{3+} dans les eaux naturelles classiques. En effet, les conditions de maintien de la forme ferrique (pH < 2,5 et EH > + 0,8 V) sont incompatibles avec une eau à visée de consommation humaine. Conformément à l'annexe I-3 du décret 2001-1220, une telle eau ne peut être traitée (classe A3 avec pH > 5,5) sauf dérogation préfectorale.

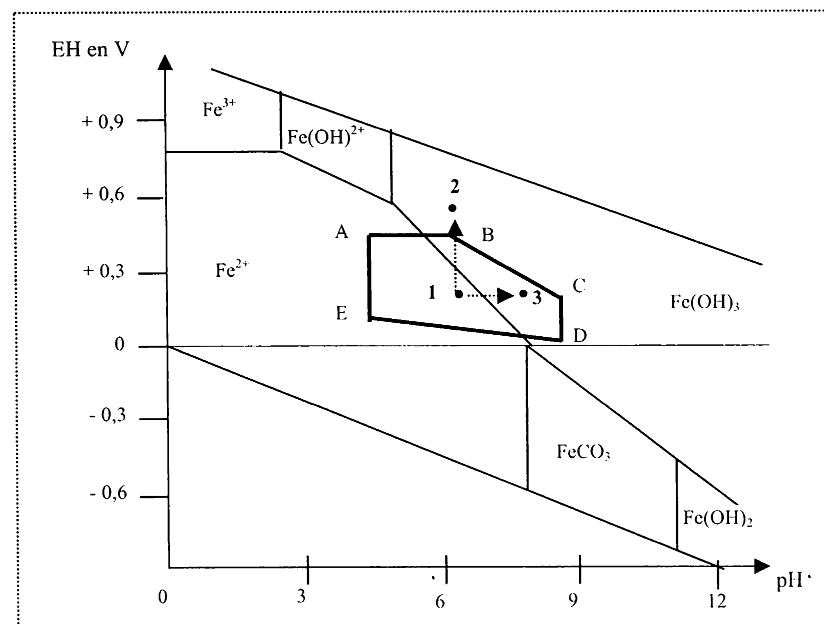


***Figure 2**- Diagramme de stabilité du fer.*

Le domaine d'existence des différentes formes de manganèse se situe à des valeurs de potentiel rédox nettement plus élevées que celles du fer. Les précipités Mn_2O_3 et MnO_2 sont obtenus pour des valeurs de pH et de potentiel rédox respectivement incluses entre 5,5 à 9,5 et 0,45 à 0,9 V. Les procédés physico-chimiques mis en œuvre respectent ces conditions.

1.4- Dosages

Le dosage du fer est une méthode colorimétrique (NF T90-017) dans laquelle le fer est réduit à l'état ferreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine et dosé en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux en présence d'orthophénanthroline à un pH de 2,5 à 4,5.

Par suite de la tendance du fer à s'oxyder et à précipiter en présence de l'oxygène de l'air, il est nécessaire de prélever les échantillons dans des flacons en verre brun et d'effectuer le dosage du fer dissous aussitôt que possible après le prélèvement. Si on désire doser le fer total, il est nécessaire de réaliser un prélèvement séparé avec addition de 5 mL d'HNO_3.

Le traitement de l'eau à analyser dépend étroitement de la nature du fer recherché, à savoir : fer total, fer dissous et fer bivalent. Une oxydation forte mettant en jeu du peroxodisulfate de potassium est indispensable pour libérer le fer des complexes qui le piègent. Le dosage du fer dissous se fait sur un échantillon décanté et filtré sur papier

Cette méthode de dosage est applicable pour des concentrations en fer comprises entre 0,01 et 5 $mg.L^{-1}$. Pour des teneurs supérieures, il faut procéder à une dilution de l'échantillon.

L'évaluation de la concentration du manganèse était du ressort de l'ancienne norme NF T 90-024 tombée en désuétude. Néanmoins, il apparaît intéressant de la citer car sa mise en œuvre bien que délicate reste possible dans un laboratoire non équipé d'absorption atomique. Le dosage des ions Mn^{2+} est effectué après leur oxydation en ion permanganate par le tétraoxoiodate de potassium (KIO_4) en milieu fortement acide et à chaud. La gamme de dosage est comprise de 0,02 à 1 $mg.L^{-1}$ selon le volume de la prise d'essai.

2- ELIMINATION PHYSICO-CHIMIQUE

2.1- Principe

On peut utilement rappeler que la forme dissoute est Fe^{2+} et que le seul précipité possible, dans les conditions normales d'exploitation, est l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. L'élimination se conçoit dans la transformation d'une forme dissoute en un précipité, que l'on peut retenir dans un décanteur ou sur un filtre à sable.

Soit le point 1 défini par les coordonnées (pH 6,5 et EH + 0,2 V). La stratégie consiste à atteindre les points 3 (pH 7,8 et EH + 0,2 V) ou 2 (pH 6,5 et EH + 0,55V) situés dans le domaine de stabilité de l'hydroxyde ferrique.

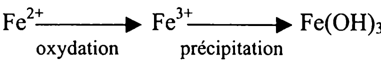
On peut alors envisager deux traitements :

Chemin 1 → 3 : élévation du pH par addition de base, de chaux ou calcaire.

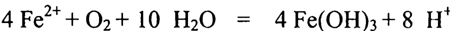
Chemin 1 → 2 : élévation du potentiel rédox par oxydation.

Dans la pratique, l'élimination du fer ferreux dissous est obtenue en élevant le potentiel rédox par oxydation avec le dioxygène de l'air (simple aération), éventuellement complétée par une élévation du pH dans le cas d'eaux acides. Le précipité $Fe(OH)_3$ est ensuite séparé de l'eau par décantation ou simple filtration sur sable.

Le processus chimique se déroule en deux étapes détaillées ci-dessous :



L'équation globale de la réaction est plus complexe et s'écrit de la façon suivante :

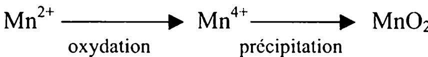


$$4\ Fe^{2+} + O_2 + 10\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 8\ H^+$$

Une simple aération, utilisant le dioxygéne de l'air, suffit dans bon nombre de cas. En effet, l'élévation de rédox nécessaire pour l'oxydation, est modeste de l'ordre de + 200 mV.

L'ion manganeux Mn^{2+} est la seule espèce présente sous forme dissoute dans l'eau à traiter. Le principe est d'oxyder Mn^{2+} en Mn^{4+} qui précipite en MnO_2 (dioxyde de manganèse).

Le processus chimique peut s'écrire comme suit:



Seule l'augmentation du potentiel rédox d'une valeur minimale de 300 à 400 mV permet d'obtenir l'oxydation et la formation du précipité facilement éliminable. Cette forte élévation de potentiel rédox nécessite l'appoint d'oxydants forts tels que l'ozone (O_3), le permanganate de potassium ($KMnO_4$) ou le dioxyde de chlore (ClO_2). En pratique, le permanganate de potassium, pour des raisons d'efficacité et d'économie, est le principal réactif utilisé. La mise en oeuvre des oxydants est toujours précédée d'une première aération pour économiser les réactifs mis en jeu.

Les quantités théoriques d'oxydant peuvent être calculées à partir des équations chimiques répertoriées dans le tableau 3.

Réactions mises en jeu	**Quantité théorique d'oxydant**	**Quantité réelle d'oxydant**
$Mn^{2+} + 2ClO_2 + 2H_2O = MnO_2 + 2ClO_2 + 4H^+$	2,45	1,5 à 10 fois
$3Mn^{2+} + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+ + 2K^+$	1,91	1 à 6 fois
$Mn^{2+} + O_2 + H_2O = MnO_2 + O_2 + 2H^+$	0,87	1,5 à 5 fois

Les quantités théoriques d'oxydant sont données en mgL^{-1} d'oxydant par mgL^{-1} de Mn^{2+}.
***Tableau 3** - Réactions d'oxydoréduction du manganèse.*

2.2- Procédé

Le premier stade de la déferrisation est basé sur une oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène de l'air. Cette aération peut se réaliser selon deux possibilités. Les installations gravitaires telles que pulvérisation dans l'air, cascades, ruissellement ou aération par turbines, fonctionnent avec la pression atmosphérique. La mise en place de tours, remplies de matériaux augmentant la surface de contact, utilise l'insufflation d'air comprimé. Ce sont des installations sous pression.

Les paramètres de fonctionnement d'une installation gravitaire sont une vitesse de filtration comprise entre 5 et 15 $m.h^{-1}$, une taille effective du sable entre 0,5 et 1 mm et une

hauteur de sable entre 0,8 et 1,2 m. La capacité de rétention de tels filtres est comprise entre 200 et 800 g de fer par m^2 de sable. La teneur maximale en Fe^{2+} admissible est de 7 $mg.L^{-1}$ pour un traitement à l'air libre et de 10 $mg.L^{-1}$ pour une déferrisation sous pression.

Les stations gravitaires nécessitent une place importante au sol, mais sont d'une exploitation aisée et sont peu onéreuses. Le traitement à l'air libre, par cascade ou pulvérisation, permet d'éliminer également le CO_2 agressif ainsi que certains composés réduits tels que l'hydrogène sulfuré. De plus, l'aération améliore les qualités organoleptiques de l'eau à traiter et facilite une nitrification potentielle au niveau des filtres à sable. Les ions ammonium sont éliminés à moindre coût.

Les installations sous pression sont compactes et peuvent être contenues dans un bâtiment. On retrouve bien entendu les deux étapes du traitement. La première consiste en une oxydation à flux ascendant dans une tour avec injection d'air comprimé au bas de l'ouvrage. Cette tour d'oxydation est remplie d'un matériau comme la pouzzolane pour augmenter la surface de contact entre air et eau. La deuxième étape est une filtration classique à flux descendant.

Dans les cas où la concentration en fer de l'eau brute dépasse les 10 $mg.L^{-1}$, ou en cas de présence de couleur, une simple filtration sur sable s'avère toujours insuffisante. La solution de choix est de réaliser une étape de coagulation et d'intercaler un décanteur de type Pulsator entre aération et filtration. Ce type d'ouvrage a une action catalytique sur le fer grâce au lit de boues qu'il contient.

L'élimination du fer complexé demande un traitement complémentaire. Lorsque l'agent complexant est la silice dissoute, l'emploi d'un oxydant fort (ozone ou permanganate) suivi éventuellement d'une coagulation, est nécessaire. Si le fer est chélaté par des substances humiques, une coagulation au sulfate d'alumine permet de l'éliminer. Les dosages du fer dissous et total sont indispensables pour connaître la quantité de fer complexé.

D'un point de vue technologique, la démanganisation exigeant une oxydation énergique s'intègre aux installations mises en place pour la déferrisation. Il s'agit simplement d'injecter l'oxydant fort juste après l'aération. La filtration sur un sable naturellement riche en dioxyde de manganèse (pyrolusite) ou artificiellement après traitement au $KMnO_4$ (zéolites) permet d'améliorer les résultats. En effet, il existe un phénomène d'adsorption du manganèse sur le sable riche en dioxyde de manganèse. Les paramètres de dimensionnement des filtres sont sensiblement identiques à ceux du procédé de déferrisation. Il est à noter que leur capacité de rétention pour le manganèse est de l'ordre de 0,1 à 0,4 $kg.m^{-2}$.

3- ELIMINATION BIOLOGIQUE

3.1- Principe

Une enquête menée dans les années 70, montra qu'un tiers des installations physico-chimiques présentaient un fonctionnement satisfaisant, alors que les caractéristiques de l'eau brute ou les conditions d'oxydation étaient défavorables. Un prélèvement de boues montra une biomasse massive. L'élimination du fer et du manganèse se faisait par voie biologique. On note l'existence de plusieurs familles de ferrobactéries et de bactéries du manganèse. Le tableau 4 en donne les principales.

Famille	Genre-Espèces	Caractéristiques
Chlamydobactériales	*Leptothrix discophora* *Crenothrix polyspora* *Sphaerotilus natans*	bactéries filamenteuses ou engainées oxydent fer et manganèse
Caulobactériales	*Gallionella ferruginea*	bactéries pédonculées autotrophes spécifiques du fer
Eubactériales	*Ferrobacillus ferrooxydans* *Thiobacillus ferrooxydans* *Pseudomonas manganoxidans*	bacille spécifique du fer autotrophe spécifique du fer bacille spécifique du manganèse

Tableau 4 *- Bactéries du fer et du manganèse.*

L'habitat naturel de ces bactéries est très large : eau souterraine, conduites, marais, étangs et sols. L'ensemencement naturel en est fortement facilité. Les conditions optimales de croissance sont spécifiques à chaque type de bactéries. La température optimale pour le genre *Gallionella* est de l'ordre de 10 à 15 °C, mais de 20 à 30 °C pour *Crenothrix*. En tout état de cause, toute croissance est inhibée pour l'ensemble des familles au delà de 35 °C. Certaines bactéries sont aérobies tel que le *Thiobacillus*, d'autres microaérophiles comme *Gallionella*. L'autotrophie se rencontre aussi bien que l'hétérotrophie. L'utilisation du fer ou du manganèse comme source énergétique est peu probable. En effet, le gain énergétique dégagé lors des réactions est trop faible pour assurer la survie des micro-organismes.

L'élimination biologique du fer et du manganèse ne serait qu'une conséquence d'un mécanisme de détoxication du milieu. Les précipités obtenus sont la lépidocrocite FeOOH, le dioxyde de manganèse anhydre MnO_2 et hydraté $MnO(OH)_2$. Ces composés sont complexés avec des polymères bactériens. On obtient donc des boues très denses facilement déshydratables.

Néanmoins, la déferrisation et la démanganisation biologique sont deux processus incompatibles. Il est donc impossible d'obtenir l'élimination de ces éléments dans le même ouvrage.

Paramètres	Déferrisation	Démanganisation
pH	> 7,2	> 7,5
O_2 dissous en $mg.L^{-1}$	0 à 2	5 à 9
rH	> 14	> 25
EH en mV	> 100	> 300

Tableau 5 *- Conditions optimales du processus biologique*

Les inhibiteurs tels que H_2S, métaux lourds et hydrocarbures, perturbent très fortement les procédés biologiques. Une teneur en NH_4^+ supérieure à 0,5 $mg.L^{-1}$ pose le problème de son élimination par nitrification.

3.2- Procédé

Dans le cas d'une simple déferrisation ou démanganisation, les paramètres de dimensionnement sont les suivants: une vitesse de filtration comprise entre 20 et 40 $m.h^{-1}$ et une taille effective du sable égale à 1,35 mm. La teneur maximale admissible en Fe^{2+} de l'eau brute est d'environ 30 $mg.L^{-1}$. Il est inutile d'ajuster le pH et d'utiliser un oxydant et/ou coagulant dans le cas de fer complexé. La capacité de rétention du filtre atteint des

valeurs importantes comparativement au procédé physico-chimique. Il en découle une économie sur la dépense en eau de lavage.

Si une eau présente à la fois du fer et du manganèse, il faut séparer le traitement en deux étapes successives. La première est réglée pour assurer l'élimination du fer, la deuxième permet celle du manganèse. La différence de vitesse de filtration est le principal paramètre à considérer. Des valeurs de l'ordre de 40 $m.h^{-1}$ sont préconisées pour le premier étage et de la moitié pour la démanganisation. La nitrification simultanée sur ces filtres est quasi impossible. Le temps de contact trop bref et la forte vitesse de filtration empêchent les bactéries nitrifiantes, non pédonculées, de s'accrocher sur le sable. De plus, la faible teneur en O_2 dissous est un facteur limitant dans le cas d'une déferrisation seule.

En considérant plusieurs paramètres exposés ci-dessous, le processus biologique prend nettement l'avantage sur le procédé physico-chimique. La déferrisation biologique est le traitement de choix des eaux à pH neutre, riches en fer et éventuellement en silice, mais dépourvues d'inhibiteurs toxiques. La démanganisation répond aux mêmes critères mais s'applique à des eaux alcalines.

	Procédé physico-chimique	Procédé biologique
Vitesse de filtration en $m.h^{-1}$	5 à 15	20 à 40 pour le fer 15 à 30 pour le manganèse
Emploi de réactifs	oui	non
Capacité de rétention en $kg.m^{-2}$	0,2 à 1 pour le fer 0,1 à 0,4 pour le manganèse	5 pour le fer 3 à 4 pour le manganèse
Taille effective en mm	0,55 à 0,75	0,95 à 1,35

Tableau 6*- Comparaison des procédés biologique et physico-chimique.*

4- BIOCHIMIE

4.1- Cas du fer

Le fer est indispensable à la synthèse de l'hémoglobine et de la myoglobine. C'est un constituant de coenzymes présents dans la chaîne respiratoire, en l'occurrence les cytochromes. L'ion Fe^{2+} fait partie également d'enzymes telles que les catalases ou les déshydratases.

Les besoins journaliers vont de 10 à 20 $mg.j^{-1}$ selon que l'on soit un homme ou une femme adulte. On distingue le fer hémique issu des produits animaux et le fer non hémique provenant des aliments végétaux. Le taux d'absorption intestinale du fer qui varie de 1 à 20 % est fonction de la forme du fer précédemment énoncée. On peut retenir que ce taux est de 3 et 5 % pour les légumes secs et les épinards mais atteint 16 et 20 % en ce qui concerne la viande rouge ainsi que le foie et le lait maternel. La physiologie est rude pour Popeye !!!. Le fer est mis en réserve dans le foie, la rate et la mœlle osseuse.

4.2- Cas du manganèse

Le manganèse fait partie des oligoéléments. Il a la particularité de se concentrer dans les tissus riches en mitochondries où il accentue les oxydations. Cet ion est nécessaire à une bonne structuration osseuse et intervient dans la synthèse des protéoglycanes

Il est à noter que la forme absorbée est le Mn^{3+} après oxydation duodénale où le milieu est

alcalin. Les organes stockant le manganèse sont dans l'ordre décroissant la mœlle osseuse, le cerveau et le foie.

Même si les intoxications par l'eau contenant du manganèse sont exceptionnelles, elles ont été répertoriées dans la littérature scientifique. Au Japon, des familles exposées à de fortes concentrations de l'ordre de 14 $mg.L^{-1}$, ont présenté des symptômes de type manganisme, à savoir : rigidité musculaire et perturbations mentales qui ont débouché sur deux décès. La DJA est de 0,05 $mg.kg^{-1}.j^{-1}$.

EXERCICES

3.1 Une eau brute présentant une concentration de 5 $mg.L^{-1}$ en Fe^{2+} est traitée par aération-filtration. Le débit de l'usine est de 50 $m^3.h^{-1}$.

- Calculer la masse d'O_2 nécessaire pour éliminer 1 mg de fer.
- Calculer le volume d'air nécessaire par heure.
- Calculer la masse de précipité alors formé.

Calcul de la masse d'oxygène

La réaction de réaction s'écrit : $4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8H^+$

On a donc $4n\ O_2 = n\ Fe^{2+}$ ce qui implique $mO_2 = \frac{1}{4}\frac{m Fe^{2+}}{MM\ Fe^{2+}} MM\ O_2 = \frac{1}{4}\frac{10^{-3}}{56} 32 = 0{,}143\ mg\ O_2$

Il faut 0,143 mg de dioxygène pour éliminer 1 mg de fer.

Si on utilise les rapports massiques : $\frac{32}{4.56} = 0{,}143$ mg de dioxygène par mg de fer

Calcul du volume d'air

Le flux de fer est égal au produit $Q_{EB} x C_{Fer} = 50 \times 5 = 250$ g Fe^{2+} par heure.

Quantité d'oxygène nécessaire = 0,143 x flux fer = 0,143 x 250 = 35,75 g d'O_2 par heure

Or, 1 m^3 d'air contient 285,7 g d'oxygène, il faut donc $\frac{35{,}75}{285{,}7} = 0{,}125\ m^3 = 125\ L$.

Calcul de la masse de précipité

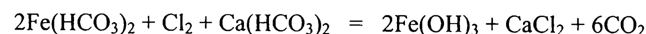
On a $n\ Fe^{2+} = n\ Fe(OH)_3$ donc

$m Fe^{2+} = \frac{m Fe^{2+}}{MM\ Fe^{2+}} MM\ Fe(OH)_3 = \frac{1}{56} \times 107 = 1{,}91$ g de $Fe(OH)_3$

Il se forme 1,91 g de précipité par g de fer éliminé.

Masse de précipité = 1,91 x flux fer = 1,91 x 250 = 477,5 g $Fe(OH)_3$ par heure.

3.2 La réaction du processus d'élimination du fer par du Cl_2 gazeux s'écrit :



$$2Fe(HCO_3)_2 + Cl_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2Fe(OH)_3 + CaCl_2 + 6CO_2$$

- Calculer la masse de Cl_2 nécessaire pour éliminer 1 g de fer. En déduire le débit d'injection de chlore.

Données : - $[Fe^{2+}] = 8$ mg.L^{-1} - $Q_{EB} = 100$ m^3.h^{-1}

Calcul de la masse de Cl_2

On a 2 n Cl_2 = n Fe^{2+} $\Rightarrow m Cl_2 = \frac{1}{2}\frac{m Fe^{2+}}{MM Fe^{2+}} MM Cl_2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{56} \times 71) = 0{,}63$ mg de Cl_2 par g de Fe^{2+}

Calcul du débit

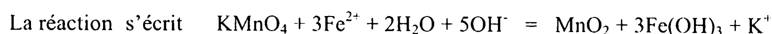
On a débit de pompe $\Rightarrow$ flux de fer x 0,63 = Q_{EB} x $[Fe^{2+}]$ x 0,63 = 100 x 8 x 0,63 = 504 g . h^{-1}

3.3 On désire traiter une eau souterraine avec une solution de $KMnO_4$.

- Calculer le débit de la pompe doseuse de $KMnO_4$.

Données : - $Q_{EB} = 125$ m^3.h^{-1} -$[Fe^{2+}] = 20$ mg.L^{-1} - $[KMnO_4] = 0{,}1$ M

Calcul de la quantité de $KMnO_4$ nécessaire



La réaction s'écrit $KMnO_4 + 3Fe^{2+} + 2H_2O + 5OH^- = MnO_2 + 3Fe(OH)_3 + K^+$

On a n Fe^{2+} = 3 n $KMnO_4$ $\Rightarrow m KMnO_4 = \frac{1}{3}\frac{m Fe^{2+}}{MM Fe^{2+}} MM\ KMnO_4 = \frac{1}{3}(\frac{1}{56})158 = 0{,}94$ g $KMnO_4$

La quantité $KMnO_4$ est égale à 0,94 x flux fer = 0,94.Q_{EB}.$[Fe^{2+}]$= 0,94 x 125 x 20 = 2350 g.h^{-1}

Calcul du débit de la pompe doseuse.

La solution de $KMnO_4$ est à 0,1 mol.L^{-1} soit 0,1 x 158 = 15,8 g.L^{-1}.

donc débit pompe = $\frac{\text{masse } KMnO_4}{[KMnO_4]} = \frac{2350}{15{,}8} = 148{,}7$ L.h^{-1}

3.4 Mêmes questions que l'exercice 3.3, avec une eau présentant une concentration en Mn^{2+} égale à 20 mg.L^{-1}..



L'équation s'écrit : $3Mn^{2+} + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+ + 2K^+$

$\Rightarrow$ 3 n $KMnO_4$ = 2 n Mn^{2+} $\Rightarrow$ Il faut donc 1,91 g de $KMnO_4$ pour éliminer 1 g de manganèse.

Quantité $KMnO_4$ nécessaire est donc égale à 1,91 x flux Mn^{2+} = 1,91 x 125 x 20 = 4775 g.L^{-1}

En conséquence, le débit de la pompe doseuse est de $\frac{4775}{15{,}8} = 302{,}2$ L.h^{-1}

3.5 On choisit d'éliminer le fer par aération par cascades ou par filtration sous pression.

- Calculer la hauteur de chute d'eau nécessaire au niveau de la cascade.
- Calculer le débit en L.h^{-1} du compresseur d'air pour l'élimination sous pression.

Données : - $Q_{EB} = 150$ m^3.h^{-1} - $[Fe^{2+}] = 12{,}6$ mg.L^{-1}
- Une chute d'eau de 0,3 m augmente la teneur en O_2 de 0,15 mg.L^{-1}.

Calcul de la chute d'eau

Il faut (cf exercice 3.1) 0,143 g d'oxygène par g de fer à éliminer. En conséquence, les besoins en O_2 sont égaux à 0,143 x $[Fe^{2+}]$ = 0,143 x 12,6 =1,8 mg.L^{-1}.

Or, une chute d'eau de 0,3 m augmente la concentration en O_2 dissous de 0,15 mg.L^{-1}, on a donc :

$\Rightarrow$ nombre de marches = $\frac{\text{besoins } O_2}{0{,}15} = \frac{1{,}8}{0{,}15} = 12$ marches

La hauteur de chute est égale à 12 x 0,3 = 3,6 m.

Calcul du débit du compresseur

On sait qu'un Nm^3 d'air apporte $\frac{0{,}2 \times 1000}{\text{volume molaire}} \times MM\ O_2 = \frac{0{,}2 \times 1000}{22{,}4} \times 32 = 285{,}7$ g O_2

Le débit du compresseur est égal à $\frac{\text{besoins } O_2}{285{,}7} = \frac{1{,}8 \times Q_{EB}}{285{,}7} = \frac{1{,}8 \times 150}{285{,}7} = 0{,}945$ Nm^3 soit 945 L

3.6 Calculer l'intervalle de temps entre 2 lavages successifs au niveau du filtre d'une usine dont les caractéristiques sont les suivantes :

Vitesse filtration	Q_{EB}	$[Mn^{2+}]$	$[Fe^{2+}]$	Capacité rétention Fer	Capacité rétention Mn^{2+}
5 m.h^{-1}	150 m^3.h^{-1}	5 mg.L^{-1}	12 mg.L^{-1}	0,5 kg.m^{-2}	0,25 kg.m^{-2}

Le calcul de la surface du filtre donne $S = \frac{Q}{V} = \frac{150}{5} = 30$ m^2.

La capacité de rétention totale en Fe^{2+} est égale à S x 0,5 = 30 x 0,5 = 15 kg Fer

La capacité de rétention totale en Mn^{2+} est égale à S x 0,25 = 30 x 0,25 = 7,5 kg Mn

Or, le flux de Fe^{2+} est de $[Fe^{2+}]$ x Q_{EB} = 12 x 150 = 1800 g.h^{-1} soit un flux de 1,80 kg.h^{-1}

Et le flux de Mn^{2+} est de $[Mn^{2+}]$ x Q_{EB} = 5 x 150 = 750 g.h^{-1} soit un flux de 0,75 kg.h^{-1}

Donc, la saturation filtre en Fer est égale à $\frac{\text{capacité totale}}{\text{flux } Fe^{2+}} = \frac{15}{1{,}8} = 8{,}33$ soit 8 heures 20 minutes.

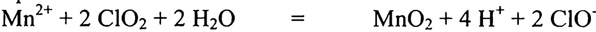
Avec, la saturation filtre en Mn^{2+} égale à $\frac{\text{capacité totale}}{\text{flux } Mn^{2+}} = \frac{7{,}5}{0{,}75} = 10$ soit 10 heures.

Le rétrolavage sera basé sur la saturation la plus rapide du filtre en un élément donné, ici pour le fer, soit toutes les 8 heures.

3.7 Soit l'eau brute suivante :

Fer	Manganèse	pH	EH	Q
5 mg.L^{-1}	1 ,8 mg.L^{-1}	7,2	+ 100 mV	200 m^3.h^{-1}

On choisit pour éliminer le manganèse d'utiliser le dioxyde de chlore ClO_2 qui réagit suivant l'équation suivante :



$$Mn^{2+} + 2\ ClO_2 + 2\ H_2O \quad = \quad MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ ClO^-$$

- Donner le principe d'élimination du fer et du manganèse en précisant les formes chimiques mises en jeu.
- Calculer la masse de ClO_2 nécessaire pour oxyder 1 mg de Mn^{2+}.
- Calculer la masse de ClO_2 nécessaire par jour.

Principe d'élimination

L'élimination se déroule en 2 étapes : oxydation puis formation d'un précipité

$$Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} \Rightarrow Fe(OH)_3 \qquad Mn^{2+} \Rightarrow Mn^{4+} \Rightarrow MnO_2$$

Calcul masse de ClO_2

$$\text{Equation(1)} \Rightarrow nMn^{2+} = \tfrac{1}{2}\, nClO_2 \Rightarrow \frac{mClO_2}{MMClO_2} = 2\frac{mMn^{2+}}{MMMn^{2+}} \Rightarrow mClO_2 = 2\frac{mMn^{2+}}{MMMn^{2+}} MMClO_2$$

Donc pour $mMn^{2+} = 1$ mg, on a $mClO_2 = 2\frac{1}{55}67{,}5 = 2{,}45$ mg par mg de Mn^{2+}

Besoin ClO_2 par jour = Flux $Mn^{2+}.2{,}45 = Q_{EB}.[Mn^{2+}]_{EB}.2{,}45 = 200.24.1{,}8.2{,}45 = 21{,}1$ kg.j^{-1}

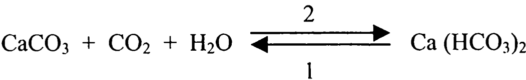
Chapitre IV

EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE

Toutes les eaux contiennent en quantité plus ou moins importante, de l'acide carbonique, des ions monohydrogénocarbonates et carbonates. Toutes ces espèces chimiques sont interdépendantes. Il s'agit de l'équilibre calco-carbonique. Le comportement d'une eau dépend du fait qu'elle soit ou non équilibrée. Lors de son parcours dans les canalisations, elle fera tout pour le retrouver. Les eaux agressives ou corrosives attaquent la couche calcaire des tuyaux. Celles qui sont entartrantes ou incrustantes, provoquent le colmatage par dépôt calcaire. Les traitements de neutralisation ou de reminéralisation, en sortie de filière de traitement, permettent d'éviter ces inconvénients. Le présent chapitre traite exclusivement du modèle d'Hallopeau-Dubin. Les autres systèmes (Legrand-Poirier par exemple) dépassent le cadre de cet ouvrage. La notion et l'utilisation des différents indices déterminants l'équilibre calco-carbonique d'une eau sont énoncés en fin de chapitre.

1 - EQUILIBRE PREDOMINANT

La réaction chimique prépondérante est la suivante :



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \underset{1}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} Ca(HCO_3)_2$$

Le calcaire ou carbonate de calcium est insoluble alors que le dihydrogénocarbonate de calcium est soluble. L'équilibre entre ces deux espèces est fonction de la teneur en CO_2 dans l'eau définie comme concentration en CO_2 équilibrant. Deux cas peuvent se présenter. Si la concentration en CO_2 libre est supérieure à celle du CO_2 équilibrant, le sens 1 est prédominant en vertu de la loi de l'action de masse. Le CO_2 excédentaire attaque la couche calcaire présente dans les canalisations. L'eau est donc agressive. Dans le cas contraire, le manque de dioxyde de carbone favorise le sens 2. Une partie du $Ca(HCO_3)_2$ se dépose en calcaire et augmente la teneur en CO_2 libre. L'eau est entartrante ou incrustante. Un simple dégazage de CO_2 peut provoquer des variations très importantes du pH. Ce problème est crucial pour les piscines. En effet, si le pouvoir tampon de l'eau est trop faible en raison de son alcalinité trop réduite, les turbulences au niveau des goulottes d'évacuation suffisent à une perte de CO_2 entraînant des montées et des chutes de la valeur du pH dignes des variations du CAC 40 lors de la crise économique de 2008 – 2009.

CO_2 total	**CO_2 libre**	CO_2 équilibrant
		CO_2 agressif
	CO_2 combiné	Monohydrogénocarbonate (HCO_3^-)
		Carbonate (CO_3^{2-})

***Tableau 1**- Répartition des formes du CO_2 dans l'eau*

2 - MODELE THEORIQUE D'HALLOPEAU-DUBIN

2.1 - Espèces chimiques - Equilibres

Les espèces chimiques mises en jeu sont nombreuses. L'acide carbonique H_2CO_3 et ses formes ionisées HCO_3^- et CO_3^{2-}, le dioxyde de carbone CO_2, sont primordiales. Il faut tenir compte du pH de l'eau ainsi que sa minéralisation. La température a également de l'importance. Les équilibres et équations chimiques concernant ces composés, sont à consulter ci-après.



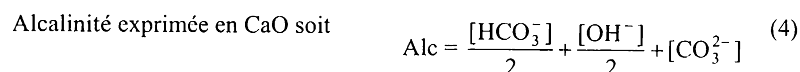
$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ (1)



$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ (2)



$2H_2O = H_3O^+ + OH^- \qquad K_e = [OH^-][H_3O^+]$ (3)



Alcalinité exprimée en CaO soit $\quad Alc = \frac{[HCO_3^-]}{2} + \frac{[OH^-]}{2} + [CO_3^{2-}]$ (4)



$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \qquad K_S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ (5)

2.2- Equation

Hallopeau et Dubin avaient pour objectif de définir un système simple. Ils ont donc considéré l'équilibre de solubilité du carbonate de calcium dans l'eau. Dans un premier temps, il faut se souvenir que l'alcalinité d'une eau est exprimée par l'équation 4. En tenant compte de l'expression 2, on peut écrire :

$$2\,Alc = [HCO_3^-] + [OH^-] + \frac{2K_2}{H^+}[HCO_3^-] \quad (6)$$

La majorité des eaux à potabiliser ayant un pH < 8,7, on peut négliger OH^-. L'expression (6) devient donc:

$$(6) \Rightarrow \quad 2\,Alc = [HCO_3^-]\left(1 + \frac{2K_2}{[H^+]}\right) \qquad \text{en posant } p = 1 + \frac{2K_2}{[H^+]}$$

Les égalités (2), (5) et (6) permettent de déterminer le pH pour lequel l'équilibre de saturation est atteint. Il s'agit du pH de saturation. Pour cette valeur, l'eau est en équilibre calco-carbonique. On a donc :

$$(6) \Rightarrow 2\,Alc = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{K_2}\,p \qquad \text{avec } [CO_3^{2-}] = \frac{K_S}{[Ca^{2+}]}$$

$$(6) \Rightarrow H^+ = \frac{K_2 Alc[Ca^{2+}]}{K_S p} \qquad \text{avec } pH = -\log H^+$$

On peut écrire que $\quad pH = \log K_S - \log K_2 - \log 2Alc - \log [Ca^{2+}] + \log p \quad (7)$

La transformation des concentrations en $mg.L^{-1}$, en supposant que l'alcalinité est donnée en équivalent $mg.L^{-1}$ de CaO et en adoptant cette même expression pour la teneur en calcium, on peut écrire l'alcalinité et la teneur en Ca^{2+} sous la forme :

$$[Alc] = \frac{Alc \text{ en } mg.L^{-1} \text{ de CaO}}{56000} \qquad [Ca^{2+}] = \frac{Ca^{2+} \text{ en } mg.L^{-1} \text{ de CaO}}{56000}$$

Après calculs, l'équation (7) devient :

$$(7) \Leftrightarrow pH = \log K_S - \log K_2 + 9{,}2 - \log Alc - \log CaO + \log p$$

Le terme log p peut être négligé jusqu'au pH 9,4. C'est le cas de la majorité des eaux de distribution. On peut écrire :

$$(7) \Leftrightarrow \quad pH = C - \log Alc - \log CaO$$

avec : - $C = \log K_S - \log K_2 + 9{,}2$. Cette expression est une constante qui dépend de la minéralisation et de la température de l'eau.

- Alc, CaO sont respectivement l'alcalinité et la teneur totale en calcium exprimées en eq CaO.

En posant $m = \log \frac{Alc}{CaO}$, on peut simplifier (7) qui devient :

$$(7) \Leftrightarrow \quad pH = C - 2\log Alc + m$$

Cette dernière expression est l'équation d'Hallopeau - Dubin qui donne les variations du pH en fonction de l'alcalinité, de la température ainsi que la minéralisation de l'eau. L'influence de la température est importante sur la valeur de C. Pour des valeurs de résidus sec noté RS, variant de 20 à 120 $mg.L^{-1}$, C passe de 45 à 49 pour une température de 15°C. Par contre, les valeurs de la ''constante'' C sont respectivement de 45 et 22 pour des températures de 15 et 25 °C.

2.3 - Représentation graphique

Le terme m, appelé correction de calcium total, a une valeur très faible de 0,1 jusqu'à des variations du rapport $\frac{Alc}{CaO}$ de l'ordre de 40 % et de 0,2 pour un écart de 80 %. Celui-ci est rarement dépassé dans les eaux de distribution. En conséquence, les deux variables sont le pH et l'alcalinité. Le titre calcique n'est qu'un correctif.

On a un système, dans lequel le pH est situé en ordonnée, le log de l'alcalinité exprimée en $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$, de CaO, de Na_2CO_3 et de NaOH ainsi qu'en °F, en abscisse.

Les droites d'acide carbonique, représentant le CO_2 libre, sont déterminées à partir de l'équation $\log CO_2 = \log Alc - pH + 6,54$. Un réseau de droites parallèles et inclinées exprime toutes les valeurs du dioxyde de carbone libre. Cette échelle constitue le deuxième axe des ordonnées et l'unité est le $mg.L^{-1}$.

La droite de saturation préalablement tracée, correspond à C = 11,5 (RS = 200 $mg.L^{-1}$, t = 15 °C) et à m égal à 1. Les points de cette droite représentent des eaux à l'équilibre calco-carbonique. Un diagramme placé dans l'angle supérieur gauche permet de marquer le point (t°, m) qui correspond à l'eau étudiée. Pour tenir compte du terme correctif log p, l'échelle des pH est comprimée dans sa partie haute.

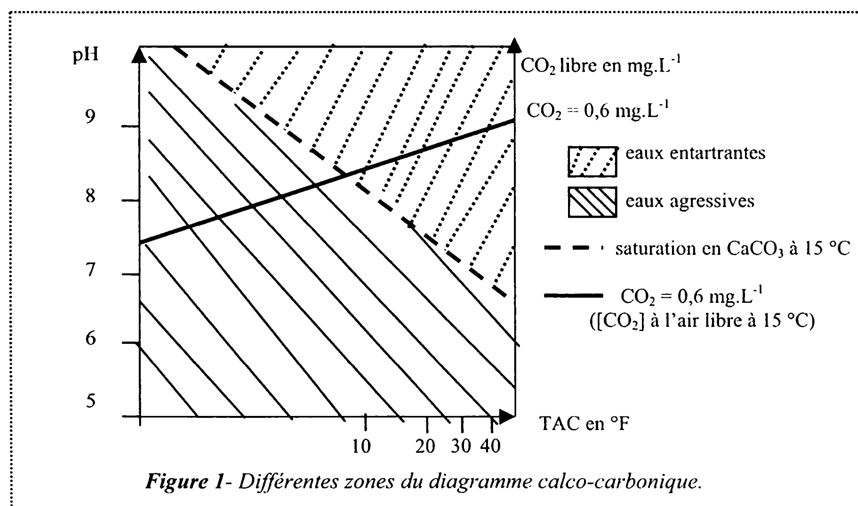


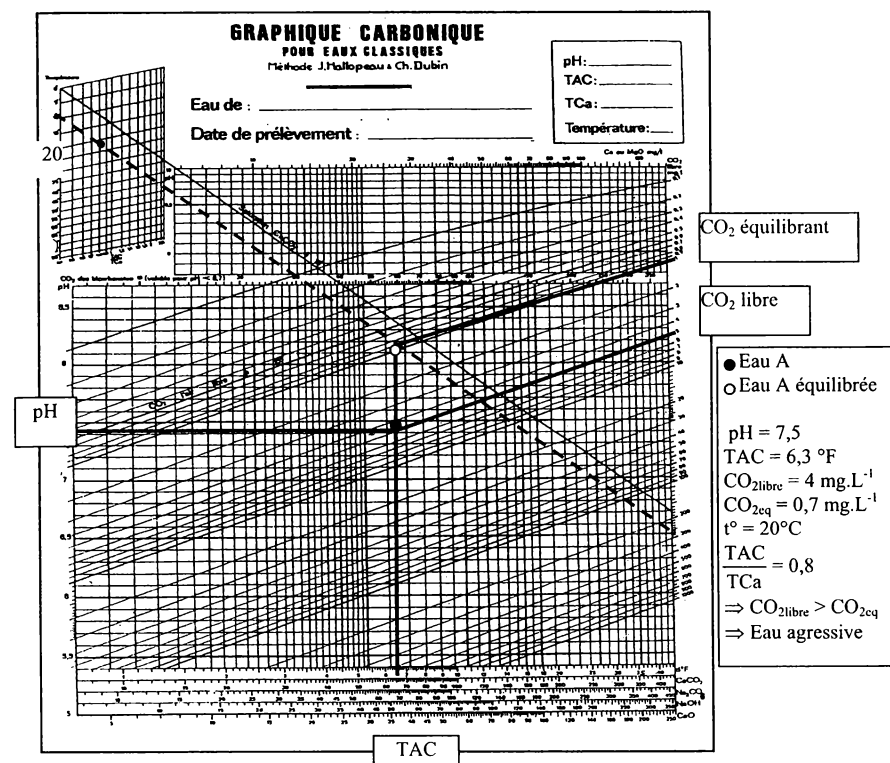
***Figure 1**- Différentes zones du diagramme calco-carbonique.*

Le graphique calco-carbonique dégage plusieurs zones remarquables. Tout point représentatif d'une eau, situé en haut de la droite de saturation, possède une teneur en CO_2 libre inférieure à celle du CO_2 équilibrant. Les ions HCO_3^- se décomposent en libérant de l'acide carbonique H_2CO_3 en déposant du calcaire $CaCO_3$. Il s'agit d'eaux incrustantes ou entartrantes. En bas de la droite, les ions monohydrogénocarbonates se trouvent en solution stable et le CO_2 libre est supérieur à l'équilibrant. On a donc affaire à une eau agressive qui attaque le calcaire en neutralisant le CO_2 en excès. La droite tracée pour un taux de CO_2 égal à 0,6 $mg.L^{-1}$ et pour une température de 15 °C, est la droite d'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone pour les eaux de surface. Elle partage ces eaux en deux lots distincts. Les points situés au dessus de cette droite, représentent des eaux qui adsorbent du CO_2 par dissolution au contact de l'air. Dans le cas contraire, il y a perte de dioxyde de carbone avec variation de pH possibles.

Le gaz carbonique libre en excès peut être neutralisé par addition de chaux ou par filtration sur calcaire. Les réactions sont explicitées au point 4.1. Dans les deux cas, les courbes de neutralisation forment deux réseaux : celui du calcaire et de la chaux. Au sein d'un même réseau, les courbes sont identiques entre elles et se déduisent par translation de celle représentée sur le graphique. Le réseau "calcaire" se déduit de celui de la chaux par une translation parallèle à l'axe des pH dont l'amplitude est égale à log 2 soit 0,3 pH. Ces

deux réseaux sont reportés sur un calque pouvant être facilement déplacé. Ce calque ne peut être reproduit dans le cadre de cet ouvrage pour des raisons techniques.

2.4 - Utilisation du graphique



CO_2 eq : CO_2 équilibrant TCa : Titre calcique – – – –Saturation à 20°C et TAC/TCa = 0,8

***Figure 2**- Représentation du graphique Calco-carbonique d'Hallopeau - Dubin*

Toute eau doit être caractérisée par les paramètres suivants: pH, TAC, t° et TCa. Le point A représentatif de cette eau à traiter, est défini par les données pH, TAC et [CO_2] libre. La température et le rapport $m = \frac{TAC}{TCa}$ définissent un point à placer sur le diagramme situé en haut à gauche. A partir de celui-ci, on trace la parallèle à la droite de référence pour obtenir la droite de saturation correspondant au cas étudié. La situation de A par rapport à celle ci permet de déterminer le caractère agressif ou incrustant de l'eau. Le traitement doit permettre d'amener celle ci sur la droite de saturation préalablement tracée. Dans le cas d'une eau agressive ou acide, une neutralisation à la chaux ou au calcaire est nécessaire. On choisit par exemple la courbe chaux. On fait glisser le calque de façon à amener la courbe choisie à passer par le point A. Il faut maintenir avec soin la concordance des axes d'abscisse. L'alcalinité et le pH de réglage du traitement correspond à l'intersection de la courbe chaux avec la droite de saturation. Le taux de traitement est la différence entre

l'alcalinité de réglage et celle du point A. On a donc le taux de chaux à mettre en œuvre égal à ($TAC_{eau\ traitée}$ - $TAC_{eau\ brute}$). L'unité se lit directement sur l'axe des abscisses. Pour ce qui concerne les eaux incrustantes, un traitement par injection de CO_2 ou d'acide sulfurique s'impose. Ce cas est examiné au point 5.1.

3 - EFFETS DES COAGULANTS

Les coagulants utilisés lors de la clarification réagissent sur les ions HCO_3^-. Il en résulte une diminution d'alcalinité et une augmentation de l'acide carbonique donc une baisse de pH. L'équation de réaction avec le sulfate d'alumine s'écrit également avec la chaux CaO. On a une baisse de 3 moles de CaO pour une production de 6 moles de CO_2. Ce sont, en sens inverse, les mêmes proportions que celles du traitement de neutralisation par la chaux. Les effets d'une coagulation se traduit sur le graphique par la courbe de neutralisation décrite en sens inverse. On évalue la perte d'alcalinité causée par le coagulant en tenant compte du taux de traitement. Pour simplifier, on peut utilement retenir que la baisse de TAC en $mg.L^{-1}$ de CaO est égale au 1/4 du taux de traitement en sulfate d'alumine. Le TAC de l'eau floculée est donc $TAC_{eau\ brute}$ - perte d'alcalinité. Pour situer le point eau floculée, il suffit de descendre la courbe chaux jusqu'à atteindre la valeur du TAC préalablement calculée. Un traitement simultané à la chaux ou à l'acide sulfurique peut être nécessaire pour atteindre la pH optimum de floculation. Ce point est explicité ci-dessous.

Coagulant	Réaction	Perte de TAC
$Al_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3 + 3\ Ca(HCO_3)_2\ =\ 2\ Al(OH)_3 + 3\ CaSO_4 + 6\ CO_2$	0,0446
$FeCl_3$	$2\ FeCl_3 + 3\ Ca(HCO_3)_2\ =\ 2\ Fe(OH)_3 + 3\ CaCl_2 + 6\ CO_2$	0,092
WAC	-	0,01

La perte de TAC est donnée en °F pour 1 g de réactif et par m^3 d'eau..
***Tableau 2**- Perte d'alcalinité due aux coagulants.*

4 - TRAITEMENTS DES EAUX AGRESSIVES

4.1 - Neutralisation

Ce traitement est réservé aux eaux dont le CO_2 libre est en excès. Il se situe en fin de filière pour mettre l'eau à l'équilibre ou au niveau du floculateur pour atteindre le pH optimum de floculation. Il faut consommer le CO_2 agressif et augmenter le TAC.

Le premier est simple : c'est l'aération. La teneur en gaz carbonique chute. Sur le graphique, à partir du point eau brute, on suit une verticale jusqu'à atteindre le point eau aérée. En conséquence, le pH augmente et l'alcalinité reste constante. Industriellement, l'aération est réalisée, soit par pulvérisation de l'eau à l'air libre, sur une hauteur d'environ 3 m et en prenant 1 m^2 pour un débit de 12 à 15 $m^3.h^{-1}$, soit par injection d'air dans l'eau par poreux avec un débit d'air égal à 10 fois celui d'eau, soit enfin, par cascades ou ruissellement. Les possibilités réelles sont très inférieures aux indications théoriques en raison de la diminution de la vitesse d'évasion du CO_2, au fur et à mesure que l'on s'approche de l'équilibre. Pour cette raison, la limite d'action du procédé correspond à une concentration de 7 $mg.L^{-1}$ en dioxyde de carbone libre. Il faut néanmoins éviter une réaction trop intense qui risquerait de rendre l'eau incrustante.

La neutralisation chimique par addition de chaux vive ou par filtration lente sur calcaire (mäerl, neutralite) est la deuxième possibilité de traitement.

Neutralisation par calcaire	$CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ =	$Ca(HCO_3)_2$
Neutralisation par chaux	$CaO + 2\ CO_2 + H_2O$ =	$Ca(HCO_3)_2$
Neutralisation par soude	$NaOH + CO_2$ =	$Na(HCO_3)$

***Tableau 3**- Réactions de neutralisation*

Un tel traitement augmente le pH et l'alcalinité. Tout excès de chaux entraîne une réaction d'adoucissement et par conséquence directe, un dépôt de calcaire.

4.2 - Reminéralisation- Recarbonatation

Le but est d'augmenter le TAC et/ou le TCa pour permettre la formation de la couche protectrice de Tillmans au niveau du réseau. Ce traitement est préconisé pour les eaux très douces ou issues d'une filière de dessalement. La méthode la plus répandue est l'injection de CO_2 et de chaux. Le dioxyde de carbone est distribué par poreux et l'injection de chaux éteinte se déroule en aval de celle du CO_2, pour éviter tout phénomène de décarbonatation. Le taux de traitement est de 8,8 g CO_2 additionnés de 5,6 g de CaO par °F de TAC nécessaire pour atteindre l'équilibre. Une injection de $NaHCO_3$ et de sels de calcium sous forme de $CaCl_2$ et de $CaSO_4$, est une autre possibilité.

5 - TRAITEMENT DES EAUX INCRUSTANTES

5.1 - Réduction de l'alcalinité

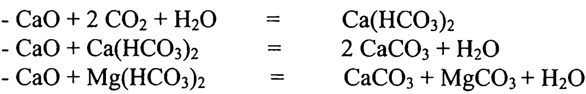
Les eaux de cette catégorie présentent un TAC élevé et un déficit en CO_2 libre. Il est nécessaire d'ajouter du dioxyde de carbone ou de consommer de l'alcalinité.

L'injection de gaz carbonique est la solution la plus simple. Le taux de traitement est donné en déterminant, grâce aux droites parallèles inclinées, la teneur en CO_2 libre nécessaire pour que l'eau atteigne son équilibre. Autrement dit, ce taux est égal à la différence $CO_{2\ équilibre}$ moins $CO_{2\ eau\ brute}$. Seul le pH est modifié, l'alcalinité reste constante.

L'injection d'acide sulfurique est également possible. L'équation montre qu'une mole d'H_2SO_4 consomme 2 moles d'HCO_3^- soit 122 g ou 10 °F d'alcalinité. Or, on sait qu'un équivalent de $Ca(HCO_3)_2$ correspond à un équivalent de CaO. On en conclut qu'une mole d'H_2SO_4 consomme un équivalent CaO. En conséquence, la perte de TAC suit la courbe chaux. Au niveau du graphique, le taux de traitement d'acide est déterminé par l'expression (TAC_{ET} - TAC_{EB}).9,8 (confère l'exercice 4.10).

5.2 - Adoucissement par décarbonatation

Il s'agit d'eaux à fort titre hydrotimètrique accompagné d'un TAC élevé. L'adoucissement sur résines cationiques est une solution, mais la décarbonatation à l'aide de chaux est réservée aux forts débits. L'addition de ce réactif provoque la cascade de réactions chimiques décrites ci-dessous.



- $CaO + 2\ CO_2 + H_2O$ = $Ca(HCO_3)_2$
- $CaO + Ca(HCO_3)_2$ = $2\ CaCO_3 + H_2O$
- $CaO + Mg(HCO_3)_2$ = $CaCO_3 + MgCO_3 + H_2O$

L'élimination de la dureté bicarbonatée calcique ou magnésienne s'effectue par la formation de précipités de carbonate de calcium et de magnésium. Les taux de traitement sont respectivement de $8(THT_{EB} - THT_{ET})$ en $g.m^{-3}$ avec THT en °F pour la chaux vive et de $7,4\ (\Delta TAC + TH_{Mg} + CO_2$ libre) en $mg.L^{-1}$ pour la chaux éteinte.

Traitement	pH	TAC	Courbe	Représentation	Remarques
Coagulation	⇓	⇓	Chaux	pH_{EB}, pH_{coa}, perte de TAC	Perte d'alcalinité calculée par rapport au taux de coagulant
Neutralisation **CaO**	⇑	⇑	Chaux	E_T, E_B, TAC_{EB} TAC_{ET}	Traitement CaO ou $CaCO_3$ égal à $(TAC_{ET} - TAC_{EB})$
$CaCO_3$	⇑	⇑	Calcaire		
Aération	⇑	-	Verticale	CO_{2ET}, E_T, $CO_{2\ EB}$, E_B	
Injection H_2SO_4	⇓	⇓	Chaux	E_B, E_T, TAC_{ET} TAC_{EB}	Taux $= 9,8(TAC_{EB} - TAC_{ET})$
Injection CO_2	⇓	-	Verticale	E_B, $CO_{2\ EB}$, $CO_{2\ ET}$, E_T	Taux $= (CO_{2\ ET} - CO_{2\ EB})$

Tableau 4*- Récapitulatif de l'action des différents traitements.*

6 - NOTION D'INDICES

6.1- Panorama des indices

Les indices sont des formulations arithmétiques plus ou moins empiriques qui ont pour but de caractériser l'équilibre ou non d'une eau. Ces indices doivent comporter des paramètres dont la mesure expérimentale au laboratoire ou sur site est simple et rapide. Ces indices n'ont pas la valeur prévisionnelle d'une étude complète de l'équilibre calco-carbonique mais demeurent intéressants.

Langelier fut le premier à exprimer mathématiquement une expression du pH de saturation noté pH_S avec $pH_S = -\log Ca^{2+} - \log Alc + (pK_2 - pK_S)$.

Avec les différents paramètres développés dans le tableau 5 :

Types d'indices	Formulation	Commentaires
Langelier (I_S)	$I_S = pH_{mesuré} - pH_{saturation}$	• $I_S > 0 \Rightarrow$ eau incrustante • $I_S < 0 \Rightarrow$ eau agressive • $I_S = 0 \Rightarrow$ eau à l'équilibre
Ryznar (I_R)	$I_R = 2\ pH_{saturation} - pH_{mesuré}$	• $I_R > 7 \Rightarrow$ eau agressive • $I_R < 7 \Rightarrow$ eau incrustante
DFI	$DFI = \dfrac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_S'}$	• DFI < 1 $\Rightarrow$ eau agressive • DFI > 1 $\Rightarrow$ eau incrustante • DFI = 1 $\Rightarrow$ eau à l'équilibre

Eau à l'équilibre signifie saturation en $CaCO_3$ et $pH_{saturation}$ est le pH de l'eau à l'équilibre

Tableau 5*- Expression et signification de quelques indices*

6.2- Protection des canalisations

La préservation des réseaux de distribution d'eau potable nécessite une eau à l'équilibre calco-carbonique qui ne consommera ni déposera de carbonate de calcium. Pour répondre à cette exigence, il est recommandé de distribuer une eau très légèrement entartrante par rapport au diagramme d'Hallopeau - Dubin préalablement défini. Néanmoins, les auteurs Merill et Sanks ont défini des conditions supplémentaires pour assurer la formation d'un dépôt de calcaire protecteur, à savoir :

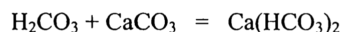
- Eau doit précipiter entre 4 et 10 $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$ avant d'atteindre $pH_{saturation}$,
- Alcalinité et $[Ca^{2+}]$ supérieures à 40 $mg.L^{-1}$,
- $\dfrac{Alc}{[Cl^-]+[SO_4^{2-}]} \geq 5$ avec les concentrations exprimées en mg $CaCO_3.L^{-1}$,
- $6,8 < pH < 7,3$,
- Vitesse écoulement eau supérieure à 0,6 $m.s^{-1}$.

Les trois premières conditions sont les plus importantes pour assurer une bonne protection aux canalisations.

EXERCICES

4.1
- Ecrire l'équation de réaction entre H_2CO_3 et $CaCO_3$.
- Calculer le nombre théorique de moles de $CaCO_3$ pouvant être dissoutes dans 1 L d'eau

Données : - $K_{SCaCO3} = 10^{-8,3}$



$H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$

On a $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Rightarrow K_S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = s^2$

Donc $s = \sqrt{K_S} = \sqrt{10^{-8,3}} = 7{,}08.10^{-5}$ mol.L^{-1} qui varie avec la température de l'eau.

4.2 Soient les équations suivantes :

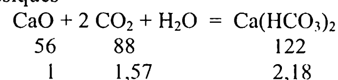


$CaO + 2\,CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$ et $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$

- Calculer l'augmentation d'alcalinité et la consommation de CO_2 pour un traitement de 10 mg.L^{-1} de CaO ou de $CaCO_3$ selon le cas.

Cas de CaO

➔ Utilisation des rapports massiques



CaO	$+ 2\,CO_2 + H_2O$	$= Ca(HCO_3)_2$
56	88	122
1	1,57	2,18

Pour 10 mg.L^{-1}, on a 21,8 mg d'HCO_3^- soit 1,78 °F d'augmentation d'alcalinité 15,7 mg.L^{-1} de CO_2

➔ Utilisation des coefficients stœchiométriques

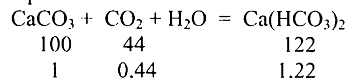
$n\,CaO = n\,Ca(HCO_3)_2 = \dfrac{nHCO_3^-}{2}$ (1) et $n\,CaO = \dfrac{nCO_2}{2}$ (2)

$(1) \Rightarrow mHCO_3^- = 2\dfrac{mCaO}{MMCaO}MMHCO_3^- = 2\dfrac{10.10^{-3}}{56}61 = 21{,}8$ mg.L^{-1} = 1,78 °F

$(2) \Rightarrow mCO_2 = 2\dfrac{mCaO}{MMCaO}MMCO_2 = 2\dfrac{10.10^{-3}}{56}44 = 15{,}7$ mg.L^{-1}

Cas de $CaCO_3$

➔ Utilisation des rapports massiques



$CaCO_3$	$+ CO_2 + H_2O$	$= Ca(HCO_3)_2$
100	44	122
1	0,44	1,22

Pour 10 mg.L^{-1}, on a : 12,2 mg d'HCO_3^- soit 1°F d'augmentation d'alcalinité et 4,4 mg.L^{-1} de CO_2

➔ Utilisation des coefficients stœchiométriques

$n\,CaCO_3 = n\,Ca(HCO_3)_2 = \dfrac{nHCO_3^-}{2}$ (1) et $n\,CaO = n\,CO_2$ (2)

- $\Rightarrow mHCO_3^- = 2\dfrac{mCaCO_3}{MMCaCO_3}MMHCO_3^- = 2\dfrac{10.10^{-3}}{100}61 = 12{,}2$ mg.L^{-1} = 1°F

$(2) \Rightarrow mCO_2 = \dfrac{mCaCO_3}{MMCaCO_3}MMCO_2 = \dfrac{10.10^{-3}}{100}44 = 4{,}4$ mg.L^{-1}

4.3 Les données des normes de dosage des ions calcium (NF T 90-016) sont les suivantes : solution EDTA à 0,01 mol.L^{-1} ; volume de prise d'essai de 50 mL ; 2 mL de solution tampon 12 ; indicateur. Selon la norme, les limites de dosage sont 0,05 et 2,5 mmol.L^{-1}.

- Ecrire la relation littérale du dosage.
- Calculer les limites pour des chutes de burette de 1 et 25 mL (sans dilution)
- Calculer les correspondances en mL de chute de burette et en mmol.L^{-1} des limites de dosage données par la norme.

Relation littérale



$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = (CaY^{2-}) + 2\,H^+$ avec $nEDTA = nCa^{2+}$ (1)

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}] = \dfrac{[EDTA]V_{BURETTE}}{VPE}$ en mol.L^{-1} et $\dfrac{[EDTA]V_{BURETTE}}{VPE}1000.40$ en mg.L^{-1}

Calcul limites de dosage

Pour $V_{BURETTE}$ = 1 mL $\Rightarrow [Ca^{2+}] = \dfrac{0{,}01}{50} = 0{,}2$ mmol.L^{-1} = 8 mg.L^{-1}

Pour $V_{BURETTE}$ = 25 mL $\Rightarrow [Ca^{2+}] = \dfrac{0{,}01}{50}25 = 5$ mmol.L^{-1} = 200 mg.L^{-1}

Calcul correspondances

Si $[Ca^{2+}]$ = 0,05 mmol.L^{-1} (2 mg.L^{-1}) $\Rightarrow V_{BURETTE}$ = 0,25 mL

Si $[Ca^{2+}]$ = 2,5 mmol.L^{-1} (100 mg.L^{-1}) $\Rightarrow V_{BURETTE}$ = 12,5 mL

Il est à noter que la norme précise de réaliser une dilution si $[Ca^{2+}] > 100$ mg.L^{-1}.

4.4 On étudie le déplacement mutuel des complexes lors de l'addition d'ions calcium dans une solution contenant le complexe Mg-EDTA.

- Montrer que les ions Ca^{2+} déplacent les Mg^{2+} du complexe préalablement formé.

Données : $pK_{DCa} = 10{,}7$ $pK_{DMg} = 8{,}7$ $[Ca]_{TOTALE} = [Mg]_{TOTALE} = c$

Après addition du calcium, si le magnésium est déplacé du complexe alors la concentration des Ca^{2+} libres sera inférieure à celle des Mg^{2+} libres.

On a $pK_{DCa} > pK_{DMg} = 8{,}7 \Rightarrow K_{DCa} < K_{DMg} \Rightarrow \dfrac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} < \dfrac{[Mg^{2+}][Y^{4-}]}{[MgY^{2-}]}$ (1)

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}]\,[MgY^{2-}] < [Mg^{2+}]\,[CaY^{2-}]$

Avec $[Ca]_{TOTALE} = [Ca^{2+}] + [CaY^{2-}] = [Mg]_{TOTALE} = [Mg^{2+}] + [MgY^{2-}] = c$ (2)

$(2) \Rightarrow [CaY^{2-}] = c - [Ca^{2+}]$ et $[MgY^{2-}] = c - [Mg^{2+}]$

On remplace dans l'équation (1), on obtient :

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}]\,(c - [Mg^{2+}]) < [Mg^{2+}]\,(c - [Ca^{2+}])$

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}]c - [Ca^{2+}]\,[Mg^{2+}] < [Mg^{2+}]c - [Mg^{2+}]\,[Ca^{2+}]$

$(1) \Rightarrow [Ca^{2+}] < [Mg^{2+}]$

Pour une concentration en magnésium et calcium identique, la concentration en ions calcium libres à la fin de la réaction est inférieure à celle des ions magnésium libres. Il faut donc que la concentration en calcium complexé soit supérieure à celle du complexe magnésien. Cela confirme que le complexe Ca-EDTA est plus stable que Mg-EDTA, en l'occurrence d'un facteur 100.

4.5 Etablir l'expression littérale des A_P et A_T conformément à la norme EN ISO 9963-1 soit avec comme solution dosante l'acide chlorhydrique (V_1 ; V_2 chutes de burette) et avec un volume de prise d'essai noté V_0 .

En ce qui concerne l'alcalinité totale, on a à l'équivalence : n alcalinité essai = n H_3O^+ versé (1)

(1) ⇔ $[A_T].V_{PE} = [HCl].V_{BURETTE}$ ce qui équivaut à $A_T = \frac{[HCl]V_{HCl}}{V_{HCl}}$ en $mol.L^{-1}$

On peut écrire : $A_P = \frac{[HCl]V_1 x1000}{V_0}$ en $mmol.L^{-1}$ et $A_T = \frac{[HCl]V_2 x1000}{V_0}$ en $mmol.L^{-1}$

4.6 Démontrer les différentes unités d'expression de l'alcalinité portées dans le tableau suivant :

Autre unité	Facteur de conversion
$mmol.L^{-1}$ de $CaCO_3$	0,5
$mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$	50
$mg.L^{-1}$ d'HCO_3^-	61
°F (degré français)	5

L'alcalinité d'une eau est définie comme la capacité des milieux aqueux à réagir avec les ions H_3O^+ soit en $mmol.L^{-1}$ d'H_3O^+ ce qui correspond à un $mEq.L^{-1}$.

Cas du $CaCO_3$ ⇒ on a $CO_3^{2-} + 2 H^+ = CO_2 + H_2O$ ⇒ n CO_3^{2-} = ½ n H^+

Par conséquence, on a A_P en $mmol.L^{-1}$ de $CaCO_3$ = 0,5 A_P en $mmol.L^{-1}$
De plus, $MMCaCO_3$ =100 $g.mol^{-1}$, donc : A_P en mgL^{-1} de $CaCO_3$ = 50 A_P en $mmol.L^{-1}$

Cas du °F ⇒ On a 1°F = 1/5 mEq donc 1 mEq = 5 °F, donc : A_P en °F = 5 A_P en $mmol.L^{-1}$

Cas du HCO_3^- ⇒ MM HCO_3^- = 61$g.mol^{-1}$ avec n HCO_3^- = n H^+, donc :
A_P en $mg.L^{-1}$ HCO_3^- = 61 A_P en $mmoles.L^{-1}$

4.7 Le tableau ci dessous donne les expressions des espèces ioniques OH^-, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction des valeurs des TA et TAC.

- Démontrer les différentes formules du tableau en considérant tous les cas répertoriés en les appliquant aux A_P et A_T.

Données :

- $A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ en $mEq.L^{-1}$ et $TA = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ en °F ou $mEq.L^{-1}$
- $A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ et $TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$

	$[OH^-]$	$[CO_3^{2-}]$	$[HCO_3^-]$
TA = 0	0	0	TAC
$TA < \frac{TA}{2}$	0	2 TA	TAC- 2 TA
$TA = \frac{TAC}{2}$	0	2 TA	0
$TA > \frac{TAC}{2}$	2 TA - TAC	2(TAC – TA)	0
TA = TAC	TA	0	0

Les expressions des A_P et A_T sont : $A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ et $A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$

1er Cas : $A_P = 0$

On a $[OH^-] = [CO_3^{2-}] = 0$ (seule solution de $A_P = 0$) donc $[HCO_3^-] = A_T$

2ème Cas : $A_P < \frac{A_T}{2}$ *(1)*

(1) ⇔ $[OH^-] + ½ [CO_3^{2-}] < ½ ([OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$
(1) ⇔ $½ [OH^-] < ½ [HCO_3^-]$ soit $[OH^-] < [HCO_3^-]$

Ces deux espèces chimiques ne peuvent pas coexister en solution car elles interagissent selon la réaction acido-basique suivante : $OH^- + HCO_3^- = H_2O + CO_3^{2-}$

Dans ce cas, on a $[OH^-] < [HCO_3^-]$ donc tous les OH^- seront consommés par les HCO_3^- en excès. En conséquence, on a $[OH^-] = 0$

Les expressions des A_P et A_T deviennent alors : $A_P = \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ ⇒ $[CO_3^{2-}] = 2A_P$
$A_T = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = 2A_P + [HCO_3^-]$ ⇒ $[HCO_3^-] = A_T - 2A_P$

3ème Cas : $A_P = \frac{A_T}{2}$ (2)

(2) ⇔ $[OH^-] + ½ [CO_3^{2-}] = ½ ([OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$
(2) ⇔ $½ [OH^-] = ½ [HCO_3^-]$ soit $[OH^-] = [HCO_3^-]$

Selon l'équation chimique (cf 2ème cas) la seule solution à cette équation est : $[OH^-] = [HCO_3^-] = 0$
Les expressions des A_P et A_T deviennent : $A_P = \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ ⇒ $[CO_3^{2-}] = 2A_P$ et $A_T = [CO_3^{2-}]$

4ème Cas : $A_P > \frac{A_T}{2}$ (3)

(3) ⇔ $[OH^-] + ½ [CO_3^{2-}] > ½ ([OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-])$
(3) ⇔ $½ [OH^-] > ½ [HCO_3^-]$ soit $[OH^-] > [HCO_3^-]$

Avec $OH^- + HCO_3^- = H_2O + CO_3^{2-}$ donc tous les HCO_3^- seront consommés par les OH^- en excès.
On a donc $[HCO_3^-] = 0$

Les expressions des A_P et A_T deviennent alors :

$A_P = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}]$ et $A_T = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$

Avec $A_T - Ap = \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \Rightarrow [CO_3^{2-}] = 2(A_T - Ap)$

$Ap = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] = [OH^-] + A_T - Ap \Rightarrow [OH^-] = 2A_P - A_T$

5ème Cas : $A_P = A_T$ (4)

(4) $\Leftrightarrow [OH^-] + ½[CO_3^{2-}] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$

(4) $\Leftrightarrow ½[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ donc $-½[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$

Cette égalité est impossible donc la seule solution est : $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 0$

Les expressions des A_P et A_T deviennent alors : $A_P = [OH^-]$ et $A_T = [OH^-]$

4.8 Soit l'eau brute suivante : pH = 6 AT = 10°F t = 15 °C TCa = 10°F

- Donner les valeurs de CO_2 libre et des HCO_3^- de cette eau.
- Qualifier cette eau en justifiant la réponse.
- Que risque-t-il de se passer dans le réseau lors de la circulation de cette eau ? Quantifier ce phénomène.
- Proposer un traitement pour mettre à l'équilibre cette eau en précisant les quantités mises en jeu.

Pour résoudre ce type de problème, le lecteur se munira d'un graphe calco-carbonique. Il est à noter que suivant le graphe utilisé les résultats peuvent être légèrement différents.

Teneur CO_2 et HCO_3^-

$[CO_2]_{libre} = 180$ mg.L^{-1} et $[CO_2]_{équilibrant} = 2$ mg.L^{-1} $\Rightarrow [CO_2]_{libre} > [CO_2]_{équilibrant}$

En conséquence, l'eau est agressive

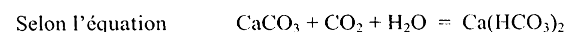
Sur le graphe, on lit la valeur du $[CO_2]$ des HCO_3^- égal à 88 mg.L^{-1}.

Par le calcul, on a $\frac{TAC}{MMHCO_3^-} MMCO_2 = \frac{122}{61} 44 = 88$ mg.L^{-1} (1°F HCO_3^- = 12,2 mg.L^{-1})

avec TAC exprimé en mg HCO_3^-.L^{-1}

Risque dans le réseau

Selon l'équation



Dans le cas d'un excès de CO_2, la couche protectrice de $CaCO_3$ sera consommée. Il y a donc un risque de corrosion.

L'eau se mettra naturellement à l'équilibre en consommant du calcaire. On suit la courbe $CaCO_3$ sachant que la droite de saturation n'est pas modifiée.

Le TAC de l'eau à l'équilibre est de l'ordre de 34°F.

Donc gain de TAC = $TAC_{eau\ équilibre} - TAC_{EB} = 34 - 10 = 24$°F avec 1°F $CaCO_3$ = 10 mg.L^{-1}

Donc Consommation considérable de 240 g de calcaire par m^3 d'eau

Traitement

1ère solution : Ajout de 240 g de $CaCO_3$ par m^3 d'eau traitée

2ème solution : Ajout de CaO

On suit la courbe chaux

Donc Ajout de CaO = $TAC_{eau\ équilibre} - TAC_{EB} = 27 - 10 = 17$°F avec 1°F CaO = 5,6 mg.L^{-1}

Soit un taux de traitement de 17 . 5,6 = 95 mg.L^{-1} de CaO (95 g.m^{-3})

4.9 On utilise une solution d'EDTA à N/75. On verse 18 mL pour le dosage à pH 10. La même expérience faite à pH 12 donne une chute de burette de 8 mL pour un volume de prise d'essai de 50 mL. La mesure du TAC correspond à un volume de 5 mL avec H_2SO_4 à 0,04 N pour un échantillon de 100 mL.

- Donner l'expression littérale qui donne la dureté de cette eau.
- Donner les résultats en °F, en mg.L^{-1} et en mmol.L^{-1} de Ca^{2+} et Mg^{2+}.
- Donner la dureté carbonatée et non carbonatée en expliquant la différence.

Expression littérale

En utilisant les normalités, on peut écrire : $THt.V_{PE} = N_{EDTA}.V_{BURETTE}$ (1)

(1) $\Rightarrow THt = \frac{N_{EDTA}}{V_{PE}} V_{BURETTE}$ en Eq.L^{-1} avec $N_{EDTA} = 1/75 = 0,0133$ et $V_{PE} = 50$ mL

(1) $\Rightarrow THt = \frac{0,0133}{50} V_{BURETTE} = 0,267.10^{-3} V_B$ en Eq.L^{-1} $= 0,267 V_B$ en mEq.L^{-1} $\Rightarrow THt = 1,33 V_B$ en °F

En utilisant les molarités, on a $[EDTA] = N_{EDTA}/2 = 0,0133/2 = 0,00665$ et 1°F = 10^{-4} mol.L^{-1}

Donc $THt = \frac{[EDTA]}{V_{PE}} V_B = \frac{0,00665}{50} V_B = 1,33.10^{-4} V_B$ en mol.L^{-1} = 1,33 V_B en °F

Les mêmes démonstrations peuvent être menées pour le TCa pour obtenir les mêmes expressions.

Résultats THt et TCa

Le THt est mesuré à pH 10 et le TCa à pH 12. Le TMg est calculé à partir de la différence entre THt et TCa. Le THt ne doit pas s'exprimer en mg.L^{-1}

	mmol.L^{-1}	°F	mg.L^{-1}
THt	2,394	23,94	-
TCa	1,064	10,64	42,5
TMg	1,33	13,3	31,92

Dureté carbonatée et non carbonatée

On peut quantifier approximativement la dureté carbonatée par la mesure du TAC ou AT. On peut donc écrire :

$TAC V_{PE} = NH_2SO_4 V_B \Rightarrow TAC = \frac{N_{H2SO4}}{V_{PE}} V_B = \frac{0,04}{100} V_B$ en Eq.L^{-1} = 0,4 V_B en mEq.L^{-1} = 2V_B en °F

Soit TAC = 10 °F soit 122 mg.L^{-1} d'HCO_3^- soit 2 mEq.L^{-1}

On a Dureté carbonatée = TAC = 10 °F soit un dépôt possible de 100 mg.L^{-1} de $CaCO_3$

Dureté permanente = dureté totale – dureté carbonatée = 24 – 10 = 14 °F soit 2,8 $mEq.L^{-1}$

4.10 Soit l'eau brute suivante : pH = 8 AT = 30°F t = 25 °C TCa = 100 $mg.L^{-1}$

- Donner les caractéristiques de l'eau brute.
- Proposer deux traitements différents pour respecter les conditions de la floculation.
- Proposer un traitement pour mettre à l'équilibre cette eau en précisant les quantités mises en jeu.

Données : Traitement $FeCl_3$ à 120 $mg.L^{-1}$ et pH optimum de floculation égal à 5,8

Caractéristiques eau brute

$[CO_2]_{libre}$ = 5,5 $mg.L^{-1}$ et $[CO_2]_{équilibrant}$ = 130 $mg.L^{-1}$ ⇒ $[CO_2]_{libre} < [CO_2]_{équilibrant}$
En conséquence, l'eau est entartrante ou incrustante

Respect pH floculation

Perte de TAC = Taux $FeCl_3$. 0,092 °F = 120 . 0,092 = 11 °F
Donc $TAC_{eau + FeCl3} = TAC_{EB}$ – perte de TAC = 30 – 11 = 19 °F

On part du point représentatif de l'eau brute en suivant la courbe chaux jusqu'à atteindre le point Eau + $FeCl_3$ dont le pH est 6,45. Or, le pH optimum de floculation est de 5,8.
Le traitement doit permettre de baisser le pH de 6,45 à 5,8. Deux traitements sont possibles : injection de CO_2 ou d'H_2SO_4.

1ère solution : Injection de CO_2
Taux de CO_2 = $[CO_2]_{libre\ eau\ décantée}$ – $[CO_2]_{libre\ eau + FeCl3}$ = 550 – 130 = 420 $mg.L^{-1}$

2ème solution : Injection d'H_2SO_4
On a $H_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2 = CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$
1 mole d'H_2SO_4 consomme 1 Eq d'$Ca(HCO_3)_2$ soit 1 Eq de CaO égal à 56 g. Or, 1°F CaO = 5,6 $g.m^{-3}$, donc 1 mole d' H_2SO_4 soit 98 g consomme 10°F d'alcalinité exprimée en chaux.
Donc, on descend la courbe chaux jusqu'à atteindre le pH optimum de 5,8. Le point correspondant est le point Eau décantée qui présente un TAC de 7,3 °F.

Donc taux d'H_2SO_4 = $(TAC_{eau + FeCl3} - TAC_{eau\ décantée})$.9,8 = (19 – 7,3).9,8 = 115 $mg.L^{-1}$

Traitement de mise à l'équilibre
Le traitement s'effectuera à partir du point Eau décantée après traitement à l'acide sulfurique

1ère solution : Ajout de CaO
On remonte la courbe chaux jusqu'à atteindre le point Eau à l'équilibre
Donc Ajout de CaO = $TAC_{eau\ équilibre} - TAC_{eau\ décantée}$ = 24 – 7,3 = 16,7°F = 93,5 $mg.L^{-1}$

2ème solution : Ajout de $CaCO_3$
On suit la courbe calcaire jusqu'à atteindre le point Eau à l'équilibre
Donc Ajout de $CaCO_3$ = $TAC_{eau\ équilibre} - TAC_{eau\ décantée}$ = 30 – 7,3 = 22,7°F = 227 $mg.L^{-1}$

4.11 On désire mesurer l'alcalinité d'un échantillon d'eau avec une solution dosante d'HCl de concentration 0,02 M. On obtient des volumes de chute de burette de 12 et 20 mL respectivement pour A_P et A_T et pour un volume de prise d'essai 100 mL.

- Comment préparer 500 mL d'HCl 0,02 M à partir d'une solution mère de concentration molaire ?
- Calculer les A_T et A_P de l'échantillon en $mmol.L^{-1}$ d'alcalinité titrable et en °F.
- Calculer les concentrations des espèces HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^- en $mg.L^{-1}$

Préparation acide : On prélève 1000.0,02.0,5 = 10 mL

Calcul des A_T et A_P

On a $A_p = \frac{[HCl]V_1 x1000}{V_0} = \frac{0,02.12.1000}{100} = 2,4$ $mmoles.L^{-1}$ soit 12 °F

On a $A_T = \frac{[HCl]V_2 x1000}{V_0} = \frac{0,02.20.1000}{100} = 4$ $mmoles.L^{-1}$ soit 20 °F

De plus, en écrivant les relations en normalités, on a :
$A_P.V_{PE} = N_{HCl}.V_{BURETTE}$ donc $A_P = \frac{N_{HCl}}{V_{PE}} V_{BURETTE}$ en Eq soit $A_P = \frac{0,02}{100} V_{BURETTE}$

Soit $A_P = 2.10^{-4} V_{BURETTE}$ en $Eq.L^{-1}$ = 0,2 $V_{BURETTE}$ en $mEq.L^{-1}$ ⇒ $A_P = V_{BURETTE}$ en °F
La même démonstration peut être faite pour A_T. On a une lecture directe

Calcul des concentrations HCO_3^-, CO_3^{2-} et OH^- en $mg.L^{-1}$

On a $A_P > \frac{A_T}{2}$ donc selon l'exo 2.5 on a $[CO_3^{2-}] = 2 (A_T - Ap)$; $[HCO_3^-] = 0$ et $[OH^-] = 2 A_P - A_T$

$[CO_3^{2-}] = 2 (A_T - Ap) = 2 (4 - 2,4) = 3,2$ $mmol.L^{-1}$ exprimées en alcalinité
ce qui correspond à 1,6 $mmol.L^{-1}$ exprimées en CO_3^{2-} (car CO_3^{2-} ion dibasique est capable de capter 2 H_3O^+) soit (1,6.60) = 96 $mg.L^{-1}$ ($MM_{carbonate}$ = 60 $g.moles^{-1}$)

$[OH^-] = 2 A_P - A_T = 4,8 - 4 = 0,8$ $mmol.L^{-1}$ soit 13,6 $mg.L^{-1}$

Le calcul est possible en °F. Il donne :

$[CO_3^{2-}] = 2 (A_T - Ap) = 2 (20 - 12) = 16$ °F = 96 $mg.L^{-1}$ ($1°F_{CO32-} = 6$ $mg.L^{-1}$)

$[OH^-] = 2 A_P - A_T = 24 - 20 = 4$ °F = 13,6 $mg.L^{-1}$ ($1°F_{OH-} = 3,4$ $mg.L^{-1}$)

4.12 Soit l'équation suivante : $Ca^{2+} + Y^{4-} = CaY^{2-}$

- Ecrire la relation littérale liant la constante de dissociation et les concentrations des différentes espèces chimiques sous la forme A = B + logC.

On a $K_D = \frac{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]}$ ⇒ $[Y^{4-}] = \frac{K_D[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]}$ ⇒ $\log [Y^{4-}] = \log K_D + \log\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]}$

Or, on définit $pK_D = - \log K_D$ et de même $pY^{4-} = - \log [Y^{4-}]$ = pLigand = pL

On a donc : $- \log [Y^{4-}] = - \log K_D - \log \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]} \Rightarrow \quad pL = pK_D + \log \frac{[Ca^{2+}]}{[CaY^{2-}]}$ (1)

Cette expression est tout à fait comparable à $pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$

A partir de l'expression (1), on peut définir les domaines de prédominance respectifs des différentes espèces chimiques :

- si $pL = pK_D \Rightarrow [Ca^{2+}] = [CaY^{2-}]$
- si $pL > pK_D \Rightarrow [Ca^{2+}] > [CaY^{2-}]$
- si $pL < pK_D \Rightarrow [Ca^{2+}] < [CaY^{2-}]$

Chapitre V

PLACE DE L'OXYDATION

L'oxydation est une opération essentielle à tout traitement des eaux à visée de potabilisation. Elle est toujours incluse en fin de filière au niveau de la désinfection. Etant donné la dégradation de la qualité des ressources superficielles, l'utilisation d'oxydant en amont et au sein de la chaîne de traitement avant la filtration, est de plus en plus fréquente. Il s'agit de la pré et de l'interoxydation. Chaque étape a ses caractéristiques et ses oxydants les mieux adaptés. La méconnaissance de ces paramètres entraîne la formation de sous-produits de désinfection. Ce phénomène pose un problème de santé publique. L'utilisation de tout oxydant présente un danger potentiel.

1- COMPOSITION DES OXYDANTS

1.1- Chlore et dérivés

Cette famille d'oxydants contient un certain nombre d'impuretés. Les composés les plus gênants sont les bromures Br^-,les bromates BrO_3^-, des métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le chrome ainsi que des molécules organochlorées comme le tétrachlorure de carbone CCl_4 et le chloroforme $HCCl_3$. L'eau de Javel NaOCl présente des taux importants d'antimoine Sb et de chlorate ClO_3^-. Une concentration trop élevée, la chaleur et la lumière catalysent la décomposition de NaOCl en NaCl et chlorate. Ce dernier composé voit son taux passer de 3 à 7 $g.L^{-1}$ à la livraison, à 10-20 $g.L^{-1}$ après plusieurs mois de stockage. Une utilisation rapide ainsi qu'une dilution au demi est recommandée pour limiter cette évolution.

La formation des composés organochlorés par action du chlore et ses dérivés sur les matières humiques est connue depuis les années 75. On s'attend donc logiquement à retrouver ces molécules dans l'eau traitée. La formation des ClO_3^- et des BrO_3^- est la rançon obligatoire de l'emploi de l'ozone et du dioxyde de chlore. Mais il est étonnant de retrouver l'ensemble de ces sous-produits, potentiellement dangereux, suite à la mise en oeuvre d'un seul oxydant.

1.2- Dioxyde de chlore

Les réactions de formation du dioxyde de chlore à partir de Cl_2 ou d'HCl et de chlorite de sodium $NaClO_2$, génèrent des chlorites et des chlorates. Parallèlement au problème du chlore, la solution de $NaClO_2$ contient un certain nombre d'impuretés. On peut citer les ClO_3^-, BrO_3^-, mais plus surprenant des organochlorés. Le dioxyde de chlore n'est

pas un agent de chloration. On pensait que son utilisation ne pouvait entraîner la formation d'organochlorés. Il n'en est rien du fait de l'existence des impuretés contenues dans les solutions préparatrices.

On peut penser que les futurs procédés de fabrication de ces solutions diminueront les risques.

Composés	Cl_2 gaz	NaOCl	NaO_2Cl
Br^-	< 300*	-	-
BrO_3^-	< 480*	< 1000	700
Métaux lourds			
- Hg^{2+}	< 1*	< 1	10
- Pb^{2+}	< 5*	< 3	10
- Cr^{3+}	<10*	< 2	10
Organochlorés			
- CCl_4	< 100*	-	5
- $CHCl_3$	0,2*	0,01	0,1
ClO_3^-	-	7	14

*Les concentrations sont données en $mg.L^{-1}$ sauf * en $mg.kg^{-1}$ et ClO_3^- en $g.L^{-1}$.*
***Tableau 1**- Composition des solutions commerciales à la livraison.*

Composés	Cl_2 gaz	NaOCl	NaO_2Cl	Normes France
Br^-	1,5*	-	-	
BrO_3^-	2,41	40	5,6	10
Métaux lourds				
- Hg^{2+}	-	-	-	1
- Pb^{2+}	-	-	-	50
- Cr^{3+}	0,1	0,13	0,01	50
- Sb	0,25	0,07	0,04	3
Organochlorés				
- CCl_4	-	-	0,05	3
- $CHCl_3$	-	-	-	30
ClO_3^-	-	0,27	0,04	0,2

*Concentrations données en $\mu g.L^{-1}$ sauf **
***Tableau 2**- Analyse des sous-produits pour une dose de 10 $mg.L^{-1}$ d'oxydant.*

2- PREOXYDATION

2.1- Justifications

Ce traitement en tête de filière se justifie en raison de ses multiples objectifs.

L'élimination des algues, des goûts, de l'odeur et de la couleur, en fait l'amélioration des qualités organoleptiques d'une eau en est un. Si l'eau brute est riche en matières organiques mesurées en COT, l'emploi de chlore est proscrit.

L'oxydation des micropolluants minéraux tels que les ions ammonium, ferreux et manganeux se déroule très souvent en début de filière de traitement. Si de fortes teneurs en matières organiques accompagnent les polluants Fe^{2+} et Mn^{2+}, il faut éviter toute surconsommation d'un oxydant trop puissant par les composés organiques. En conséquence, l'emploi de $KMnO_4$ est à préconiser.

La préoxydation permet également de pallier à tout dysfonctionnement de la nitrification sur filtres spécifiques.

La dégradation plus ou moins complète des micropolluants organiques est possible.

La préoxydation améliore les phénomènes de coagulation et de floculation en terme de turbidité éliminée, de durée de fonctionnement des filtres, d'économie de réactif et de compacité des boues hydroxydes. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène. L'oxydation des algues provoque la rupture de leur membrane, libérant ainsi l' alginate qui est un floculant naturel. On évoque aussi une modification des composés organiques qui se polymériseraient sous l'action des radicaux $OH^{\cdot}$ et une inversion de charge des colloïdes. Enfin, l'oxydation de complexes libéreraient des ions métalliques participant à la coagulation. Il s'agirait d'un ajout virtuel de chlorure ferrique de formule $FeCl_3$.

2.2- Oxydants adaptés

Les principaux oxydants tels que le chlore et dérivés, le dioxyde de chlore et l'ozone sont, ou, ont été utilisés en préoxydation.

On a surtout employé le chlore en vue de l'élimination de l'ammonium et accessoirement des algues. Son utilisation se justifie également si l'exhaure est éloigné de l'usine de production pour éviter toute prolifération bactérienne durant le transit de l'eau. Le taux de traitement dépend étroitement de la qualité de l'eau brute et en particulier, de la concentration en NH_4^+.

L'inconvénient majeur est la formation d'organochlorés, par réaction du chlore sur la matière organique, au moment où elle est la plus concentrée dans l'eau à traiter.

Le chlore et ses dérivés peuvent, par réaction de substitution électrophile sur des sites nucléophiles, donner des composés organochlorés. Les cibles sont les matières organiques et plus précisément, les substances humiques qui sont constituées des acides humiques, de l'humine et des acides fulviques. Ces molécules sont présentes en forte concentration dans les eaux de surface. On dénombre environ 1000 composés organochlorés différents pouvant se former. Les plus connus sont les trihalogénométhanes (THM) dont le chloroforme en est le représentant à hauteur de 90 %. La somme de la famille de l'acide acétique mono ou multichloré et des THM représente 23 à 51 % des organochlorés.

Ces molécules semblent posséder un potentiel de cancérogenèse. En 1994, l'OMS en a retenu 23 sur 1000 connues, en fixant un nombre guide pour 15 d'entre elles. Cette restriction peut sembler de mauvais aloi. Il faut savoir que la norme européenne évalue la dangerosité d'une molécule, si elle est susceptible de présenter un risque de produire un cancer supplémentaire sur 1 million, pour une personne qui consommerait 2 litres d'eau

par jour pendant 70 ans. Dans ces conditions, le chloroforme présente un facteur de 5.10^{-5}, soit 10 cas pathologiques possibles. Le risque de ces molécules est donc relativement faible. Néanmoins, toute mise en œuvre d'une préchloration est à proscrire.

Le dioxyde de chlore est employé à concurrence de 45% des cas pour améliorer les qualités organoleptiques. Les utilisations secondaires sont la lutte contre les algues et l'élimination des micropolluants minéraux. Le taux de traitement est compris entre 0,5 et 1,5 $mg.L^{-1}$.

L'intérêt du ClO_2 réside dans sa faible réactivité sur les molécules organiques. Il n'est pas un agent de chloration. Il permet un abattement du potentiel de formation des THM et des TOX, en diminuant le nombre de précurseurs. La concentration des organochlorés est en nette diminution, si la filière comporte une chloration finale. Par contre, il y a formation d'ions chlorites de formule ClO_2^- à hauteur de 0,7 mg par mg de ClO_2 consommé. Le pourcentage de formation est donc de 70%. Il faut 0,7 à 1,8 mg ClO_2 par mg de COT pour obtenir un traitement efficace. On obtient alors 0,49 à 1,26 $mg.L^{-1}$ de ClO_2^-. Or, les recommandations OMS préconisent une limite à 0,2 $mg.L^{-1}$. Il faut donc avoir une concentration maximale en COT d'environ 1 $mg.L^{-1}$. Une étude portant sur 20 usines de production a montré que 48 % d'entre elles, ne respectaient pas la limite de l'OMS. De plus, si la filière de traitement comporte une post-oxydation à l'ozone ou au chlore, il y a formation d'ions chlorate ClO_3^-. Ces différents composés ClO_2^- et ClO_3^- représentent chacun un facteur de risque de 7.10^{-5}, supérieur à celui des organochlorés.

La préozonation présente les mêmes indications que le ClO_2, augmentées de l'amélioration de la coagulation et de la floculation. Les doses requises sont comprises dans la fourchette 0,5 à 1,2 $mg.L^{-1}$ avec un taux de 0,8 $mg.L^{-1}$ en ce qui concerne la clarification.

Une séquence O_3/Cl_2 diminue la réactivité des précurseurs des organochlorés. Le potentiel de production des THM et TOX est en baisse. En effet, l'attaque de l'ozone sur les acides humiques se déroule sur les mêmes sites que ceux du chlore. L'attaque électrophile de l'ozone met en place un hydroxyle OH à la place de Cl. Une préozonation avant une chloration provoque une hydroxylation des sites réactifs du Cl_2. Le nombre de composés précurseurs, contrairement au ClO_2, n'est pas diminué. Ils sont simplement beaucoup moins réactifs. La formation d'ions bromates BrO_3^- est nulle, car l'intégralité de l'ozone est consommée par les matières organiques. Par contre, de nombreux autres sous-produits d'ozonation se créent. Le tableau 4 donne quelques exemples de molécules dont certaines sont difficilement identifiables par les techniques de laboratoire actuellement utilisées en routine et même en recherche.

3- INTEROXYDATION

3.1-Généralités

Autrefois, l'élimination des micropolluants organiques du type pesticides passait par une interoxydation. L'autre solution est une adsorption sur charbon actif. Désormais, seuls les procédés d'adsorption et de filtration membranaire sont autorisés.

L'amélioration des qualités organoleptiques et une élimination des microorganismes les plus résistants tels que virus, kystes de protozoaires et spores peuvent être également les buts recherchés. La déferrisation et la démanganisation de l'eau brute trouvent leur justification. Depuis un certain nombre d'années et la découverte des phénomènes de filtration biologique sur le charbon actif en grains, l'augmentation de la biodégradabilité des matières organiques, par transformation du carbone organique réfractaire en carbone assimilable, est devenue une raison supplémentaire d'installer une telle étape. Ceci en vue d'éviter au maximum tout phénomène de reviviscence bactérienne sur le réseau.

3.2- Oxydants adaptés

L'interchloration ne se justifie que dans le cas de développement important d'algues. En effet, elle limite considérablement l'activité biologique des filtres à sable, voire des filtres à charbon actif.

L'ozone est l'oxydant le plus employé en interoxydation. L'interozonation est pratiquée entre les deux étages de filtration. On retrouve l'action limitative de l'ozone sur la réactivité des précurseurs des organochlorés. L'interozonation améliore la biodégradabilité des composés organiques. En effet, les radicaux libres $OH^\cdot$ et $HO_2^\cdot$ issus de la décomposition de l'ozone cassent les molécules. Le carbone organique dissous réfractaire (CODR) se transforme en carbone organique dissous biodégradable (CODB). Son élimination sur charbon actif biologique est essentielle pour préserver les réseaux par rapport au développement du biofilm (COT en sortie d'usine limitée à 1 $mg.L^{-1}$). Ce phénomène conduit à une réduction de la demande en chlore de l'eau lors de la désinfection. Les taux de traitement sont compris entre 1 et 4 $mg.L^{-1}$.

L'interozonation entraîne la formation de sous produits d'oxydation. L'action de l'ozone sur les bromures provoque l'apparition d'hypobromites et de bromates. Les premiers donnent l'acide hypobromeux qui oxyde les substances humiques en créant des dérivés organo-bromés comme le bromoforme. Ce sont les mêmes molécules retrouvées avec une préchloration. Le décret 2001-1220 impose désormais une concentration maximale de 10 $\mu g.L^{-1}$ en ce qui concerne le bromate. Or, une étude de 1983 portant sur 40 usines, montrait qu'un quart d'entre elles, dépassait cette limite. L'origine des bromates est également due à l'ozonation des ions hypobromites apportés par le chlore et ses dérivés, ainsi que ceux contenus dans ces oxydants.

Des solutions ont été proposées pour pallier à ce problème. L'acidification en dessous de 7 avec de l'acide sulfurique, fait échapper l'hypobromite à l'oxydation en bromate, en donnant l'acide correspondant. L'ajout d'ammoniac dans l'eau, dans le but d'obtenir des bromamines,.est possible. L'optimisation de l'emploi de l'ozone en respectant un Ct égal à 5, semble la solution de choix. Il ne faut pas omettre la formation de chlorate ClO_3^- par oxydation des chlorites ClO_2^-, issus de la réaction du dioxyde de chlore sur les composés organiques.

L'existence des ions bromates pose de sérieuses questions de santé publique puisque son facteur de risque est de $3,5.10^{-5}$. Le maintien de l'ozonation se fera au prix de son optimisation. En effet, le secours à l'adsorption sur charbon actif est inutile, car les bromates sont polaires et chargés.

4- POST-OXYDATION

4.1- Caractères généraux

La post-oxydation est une désinfection qui a pour objet l'inhibition des micro-organismes en sortie d'usine et qui doit assurer un résiduel de désinfectant dans le réseau pour garantir la protection sanitaire de l'eau. On désire donc un effet bactéricide ou biocide qui consiste en un abattement des germes et un effet bactériostatique sur le réseau. Cette dernière condition n'est possible qu'avec l'emploi d'un oxydant rémanent.

4.2- Oxydants adaptés

La désinfection finale par le chlore, ou post-chloration, devrait être la seule utilisation de ce composé, en raison des composés organochlorés formés lors des réactions chimiques du chlore sur les matières organiques. Cet oxydant est puissant, rémanent et peu coûteux. La mise en oeuvre de l'eau de Javel est aisée, celle du chlore gazeux plus délicate et nécessite des consignes de sécurité très strictes, car il s'agit d'un gaz mortel. Le Ct à respecter est de l'ordre de 15 $mg.L^{-1}.min$.

Si la filière de traitement abat suffisamment les composés organiques et minéraux, la demande en chlore sera d'autant plus faible et la formation des organochlorés limitée. Certains couplages sont à éviter. Une séquence mettant en jeu ClO_2 en préoxydation et du Cl_2 en désinfection, peut entraîner une surconsommation de ce dernier composé ainsi que l'oxydation des ClO_2^- en ions chlorites ClO_3^-. Une interozonation pose le même problème de surconsommation.

Le dioxyde de chlore est plus puissant que le chlore et tout autant rémanent. Le résiduel doit être de l'ordre de 0,1 $mg.L^{-1}$ pour l'action bactéricide et de 0,5 $mg.L^{-1}$ pour l'action virulicide. On peut préconiser un Ct de 10 $mg.L^{-1}.min$. Il ne produit pas de composés organochlorés, mais par contre des chlorites.

Trichlorométhane	Trichloroéthanal
Bromodichlorométhane	Chlorophénols
Chlorodibromométhane	5 - chlorouracile
Tribromométhane	4 - chlororésorcinol
Acide chloroacétique	Bromates
Acides trichloroacétique	Chlorates
Chloroacétonitrile	Chloramines

***Tableau 3**- Sous-produits de la chloration.*
Il s'agit que de quelques exemples de molécules car plus de 1000 ont été identifiées.

Formaldéhyde	Mutagènes
Acetaldéhyde	Matière organique bromée
Pentanal	Bromates
Hexanal	Acides carboxyliques
Decanal	Glyoxal

***Tableau 4**- Sous-produits de l'ozonation.*
L'identification de certaines molécules pose des problèmes et nécessite des techniques biologiques.

La post-ozonation se situe en amont de la désinfection finale. En effet, si l'ozone est le plus puissant désinfectant utilisé, sa rémanence est quasi nulle. Le taux de traitement doit respecter 1,6 $mg.L^{-1}.min$. Cette étape présente des inconvénients. L'augmentation de

la teneur en carbone organique dissous biodégradable dans l'eau à distribuer entraîne une reviviscence bactérienne dans les réseaux. La formation de bromate ou de chlorate est possible si la filière comprend une préoxydation au chlore ou au dioxyde de chlore. Pour éviter ce phénomène, il est également nécessaire de réduire le résiduel d'ozone avant l'introduction d'un désinfectant rémanent. Plusieurs possibilités existent. L'addition de composés réducteurs, tels que le sulfite de sodium Na_2SO_3 ou le bisulfite $NaHSO_3$, se réalise par pompes doseuses. Il faut en pratique 3 g de bisulfite pour détruire 1 g d'ozone. L'anhydride sulfureux SO_2 est disponible sous forme de gaz liquéfié. La dose nécessaire est de l'ordre de 1,3 g de SO_2 par g d'O_3.

Des études (Agence Seine-Normandie) ont montré que la réduction du temps de contact avec maintien d'un résiduel d'O_3 de 0,4 $mg.L^{-1}$ en sortie d'ouvrage ne permet pas de satisfaire en permanence le respect de la limite de qualité de 10 $\mu g\ BrO_3^-.L^{-1}$ tout en garantissant un effet bactéricide, virulicide et d'élimination des kystes de *Cryptosporidium* et *Giardia*. Or, l'abandon pur et simple de l'ozonation est une fausse bonne solution étant donné tous les ''qualités'' de l'O_3.

La réduction du temps de contact est basé sur les alternatives technologiques suivantes :

- Déplacement du point d'injection de l'ozone plus en aval dans la tour d'oxydation,
- Neutralisation de l'ozone résiduel avec un réducteur ($NaHSO_3$),
- Augmentation du débit d'eau admissible sur la tour.

En conséquence, la mise en place d'une désinfection physique par les UV est la réponse de choix au problème posé. La filière de traitement optimal est donc la suivante :

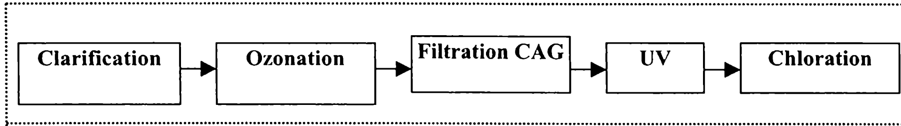


***Figure 1**- Filière type respectant la limite de qualité en BrO_3^-*

L'ozonation permet de transformer le CODR en CODB qui est dégradé par le biofilm hétérotrophe du CAG. En conséquence, l'eau alimentant le traitement UV présente une très faible teneur en matières organiques dont le rôle d'écran au rayonnement a été démontré. Les UV ont alors le maximum d'efficacité pour éliminer les micro-organismes non éliminés par l'ozone et ceux émergents du filtre à CAG. La post-désinfection (chloration) en aval des UV est indispensable pour garantir l'inocuité de l'eau au niveau du réseau. Il est à noter que l'irradiation UV d'une eau présentant un résiduel important de chlore provoque la formation d'organochlorés. En conséquence, un traitement par UV doit impérativement se dérouler en amont d'une chloration. De même, l'utilisation des UV entre une post-ozonation et une filtration CAG est interdite. On a la formation de radicaux libres de type $OH^{\cdot}$ qui peuvent être à l'origine de la transformation de l'atrazine en sous-produits tels que simazine, désisopropylatrazine et déséthylatrazine. Il est à noter que ces composés sont relativement difficilement adsorbables par la charbon actif.

Le respect de la limite de qualité en BrO_3^- dépend également de la variation en fonction du temps de la concentration en Br^- de l'eau brute.

Famille de sous - produit	Formule	Désinfectant	Valeurs guides OMS 1994 en µg.L^{-1}
Trihalométhanes			
Trichloro-	$CHCl_3$	OHCl	200
Bromodichloro-	$CHBrCl_2$	OHCl	60
Tribromo-	$CHBr_3$	OHCl	100
Haloacétates			
Dichloro-	$CHCl_2COO^-$	OHCl	50
Aldéhydes			
Formaldéhyde	H_2CHO	O_3, OHCl	Données
Acétaldéhyde	CH_3CHO	O_3, OHCl	insuffisantes
Divers			
Bromate	BrO_3^-	OHCl	25
Trichlorophénol	$C_6H_2(Cl)_3OH$	OHCl	200

Tableau 5*- Récapitulatif des sous-produits ayant des effets carcinogènes.*

Origine des ions chlorites ClO_2^- | - ClO_2 ⟶ ClO_2^-

Origine des ions chlorates ClO_3^- | - ClO_2^- ⟶ (Cl_2, O_3) ClO_3^-
- ClO^- ⟶ ClO_3^-
- ClO_3^- contenus dans NaOCl/ $NaClO_2$

Origine des ions bromates BrO_3^- | - Br^- ⟶ BrO^- ⟶ BrO_3^-
BrO^- ⇅ OHBr ⟶ Organobromés
- BrO_3^- contenus dans Cl_2 gaz, NaOCl et $NaClO_2$

Figure 2*- Réactions chimiques à l'origine des sous-produits d'oxydation.*

PARTIE C : EAU USEE

Chapitre I

PROCEDE PAR BOUES ACTIVEES

Le processus d'épuration par boues activées est le plus répandu dans le monde. En FRANCE, ce procédé représente 60 % du parc des usines de dépollution et 80 % de la capacité de traitement, soit 40 millions d'équivalents-habitant. Son développement est dû à ses excellentes performances vis à vis des pollutions carbonée, azotée et phosphorée pour peu que l'exploitation soit correcte. Le principe de ce procédé est simple. Une biomasse libre élimine les composés polluants en mode aérobie. L'oxygène nécessaire aux réactions est apporté par aération.

1 - GENERALITES

1.1 - Principe

Il faut s'imaginer l'installation comme une gigantesque table sur laquelle la pollution est la nourriture et les convives sont les bactéries. On peut lister les problèmes posés et émettre des solutions. La pollution arrive continuellement. Sa dégradation est aérobie et assurée par une biomasse adaptée, suffisante et constante. Il faut ensuite séparer l'eau claire de la boue biologique.

Le couple aération-brassage permet de maintenir l'aérobie lors de la bioélimination. La recirculation et l'extraction des boues biologiques, à partir du fond du clarificateur, maintiennent une biomasse constante dans les bassins. Le clarificateur, ou décanteur secondaire, récupère l'eau claire traitée en fin de traitement. Les boues activées traitent les eaux résiduaires par contact avec une biomasse maintenue en suspension et aérée dans un bassin d'activation.

On assiste au transfert d'une pollution non préhensile de type soluble et colloïdale en boue biologique, élément manipulable et décantable. Le périmètre alimentation-consommateur est fondamental dans tout système vivant. La boue activée peut être considérée comme un organisme vivant qui se nourrit, respire, se développe et meurt. Le principal souci est de maintenir cette entité biologique en bonne forme.

1.2 - Schéma de base

Le bassin d'aération reçoit l'eau prétraitée c'est à dire dégrillée, dessablée et dégraissée. La biomasse, dispersée, adsorbe et élimine une partie plus ou moins importante de la pollution, en fonction du temps de séjour et de la charge de la station. L'objectif pour lequel elle a été construite est essentiel.

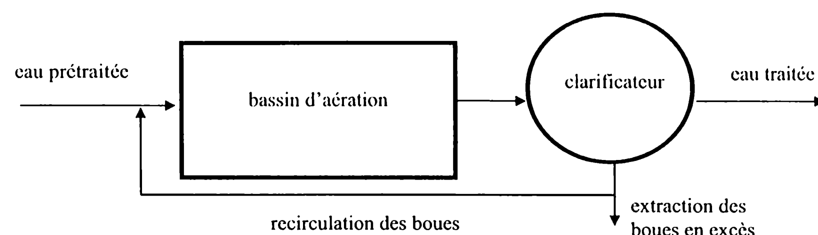
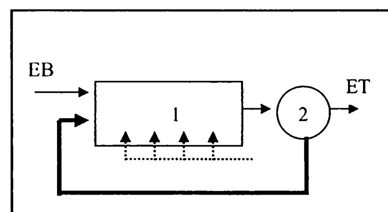
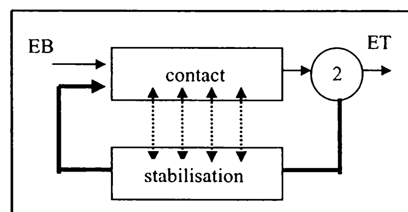


***Schéma 1**- Concept simplifié de la boue activée.*

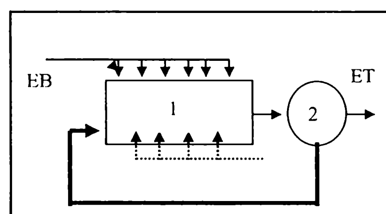
Le concept du mode d'alimentation du bassin d'aération peut se concevoir de différentes façons.



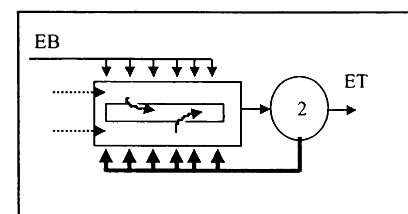
Alimentation en piston.
L'entrée de l'eau prétraitée et des boues recirculées ne se fait qu'en tête de bassin. Les concentrations en pollution, la teneur en O_2 dissous et les besoins d'aération varient tout au long du parcours de l'eau.



Contact-Stabilisation.
La boue recirculée est réaérée ce qui permet la dégradation de la pollution adsorbée lors de la phase de contact. Ce concept permet un gain de place et limite fortement l'apparition des filamenteuses.



Alimentation étagée.
On a une introduction de l'eau prétraitée en différents points du bassin. Les variations qualitatives de l'eau brute sont atténuées. La répartition de la biomasse est uniforme



Mélange intégral.
Le bassin est homogène en tout point pour les différents paramètres. Les teneurs en biomasse, en O_2 dissous et en pollution présentent une équirépartition spatiale. La floculation des boues est bonne mais le développement des filamenteuses est limité.

1 : bassin d'aération 2 : clarificateur air ——— eau ━━━ boues

***Schéma 2**- Différents types de circuits des stations à boues activées*

Le décanteur secondaire, ou clarificateur, a pour fonction de séparer l'eau traitée de la boue biologique normalement décantable. L'aération est assurée par turbines, insufflation d'air, ou par ponts brosses dans le cas des chenaux d'oxydation.

2 - NOTION DE CHARGE

2.1 - Définitions

La charge représente la quantité de pollution mesurée en DBO_5 arrivant par jour sur l'installation, ramenée soit au volume du bassin d'aération, soit à la quantité de biomasse mesurée en MVS. La charge volumique traduit le rapport entre la masse journalière de substrat biodégradable apportée par l'effluent brut et le volume du bassin épurateur. La charge massique représente le flux de DBO_5 entrant rapporté à la biomasse présente dans le bassin d'aération. La quantité de micro-organismes du clarificateur peut y être associée. On considère alors l'étage biologique constitué du bassin d'aération et du décanteur secondaire.

Charge volumique	C_V en kg $DBO_5.j^{-1}.m^{-3}$	$\frac{Q[DBO_5]}{V_{BA}}$	
Charge massique	C_m en kg $DBO_5.j^{-1}.kg^{-1}$ MVS	$\frac{Q[DBO_5]}{V_{BA}[MVS]_{BA}}$	$\frac{Q[DBO_5]}{(V_{BA}+0{,}75V_{CL})[MVS]_{BA}}$

avec - Q : débit d'eau brute journalier en $m^3.j^{-1}$.
- [DBO_5] : concentration moyenne de l'effluent brut en $kg.m^{-3}$.
- V_{BA} et V_{CL} : volume du bassin d'aération et du clarificateur en m^3.
- [MVS_{BA}] : concentration des boues dans le bassin d'aération en $kg.m^{-3}$.

***Tableau 1** - Expression des charges volumiques et massiques.*

Les valeurs de ces deux paramètres définissent le type de charge des usines de dépollution. Une installation présentant un faible volume de bassin et recevant beaucoup de pollution est une station à forte charge. Elle est à faible charge dans le cas contraire.

Type de charge	Cm	C_V
Forte charge	0,4 à 1	1,5
Moyenne charge	0,15 à 0,35	0,5 à 1,5
Faible charge	0,1	0,3
Aération prolongée	0,07	0,25

***Tableau 2**- Type de charge d'une station.*

Les premières installations furent à forte et moyenne charge car l'élimination de la seule pollution carbonée était prioritaire. Les nouvelles exigences épuratoires requièrent des performances accrues vis à vis de l'azote et du phosphore. En conséquence, les stations actuellement construites sont à faible charge ou à aération prolongée.

Les rendements épuratoires dépendent de la charge massique de l'installation. Celle ci évolue avec le temps au sein d'une même station. En effet, le flux polluant entrant n'est pas constant dans la journée, exception faite si la station possède un bassin tampon en tête. On parle d'une charge moyenne journalière.

Le volume de bassin définit une notion temporelle. Le temps de séjour Ts correspond au temps de séjour hydraulique de l'eau dans un bassin avec $Ts = \frac{V_{BA}}{Q}$ en heures.

Le débit de l'effluent étant rarement constant, on définit des temps de séjour moyen et minimum calculés à partir des débits moyens horaires et de pointe. Le temps de contact

ou de passage atteste du contact entre biomasse et pollution. Il faut tenir compte de R débit moyen horaire de recirculation des boues. On obtient $Tc = V_{BA}/ R + Q$.

Ces différents temps permettent la mise en contact ou adsorption entre la pollution et la biomasse. Si la charge d'une station est faible, le volume du bassin est grand. Les temps de séjour et de contact sont importants. En conséquence, les phénomènes d'adsorption, d'assimilation et de dégradation de la pollution sont très développés. La charge volumique est indispensable pour dimensionner le bassin d'aération.

2.2 - Implication de la charge en mode aérobie

Dans le cas d'installations à forte charge, il y a peu de biomasse épuratrice par rapport à la pollution entrante car le volume de bassin est faible. Cette pollution est seulement collée aux quelques bactéries isolées et est très peu dégradée, car le temps de séjour est faible. Si celui-ci augmente et devient supérieur à une heure, les bactéries ont le temps de floculer. Elles forment un floc biologique, unité de base de bioélimination, qui adsorbe et assimile la pollution. De plus, les bactéries floculées décantent facilement au niveau du clarificateur. Une augmentation du temps de passage améliore l'élimination de la pollution carbonée, la minéralisation de la biomasse, synonyme de boue peu fermentescible, et élève les besoins en oxygène.

3 - BOUES BIOLOGIQUES

3.1 - Production

L'évaluation de la production de boues est indispensable pour dimensionner la filière boue. Pour les exploitants, elle permet de valider l'optimisation des réglages. L'accumulation des matières en suspension non biodégradables et l'accroissement de la biomasse épuratrice sont les deux phénomènes de la production de boues.

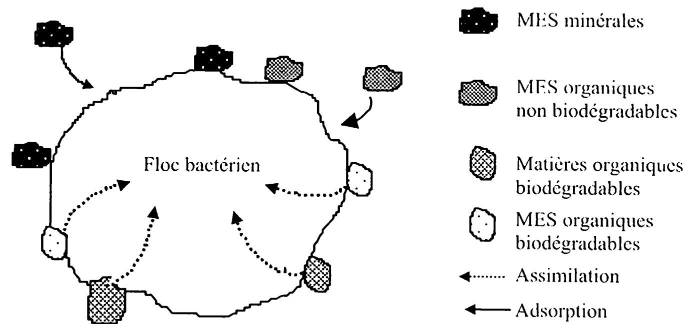


***Schéma 3**- Représentation du floc biologique constituant de la boue biologique.*

Une partie des MES de l'eau brute n'est pas biodégradable. Il s'agit des MES minérales et d'une partie des MES organiques. Ces particules sont piégées par adsorption par le floc et se retrouvent dans les boues biologiques. L'accroissement de la biomasse est fonction de la multiplication des bactéries proportionnellement à l'élimination de la pollution,

diminuée de la mort d'une partie d'entre-elles par le phénomène d'autolyse lors de la phase de respiration endogène.

Plusieurs modèles d'évaluation de la production de boues ont été développés. Eckenfelder a proposé, en 1956, une première formule. Sa détermination a été réalisée en laboratoire, en batch, sur une souche pure nourrie avec un substrat pur de type glucose. Elle fait appel aux coefficients d'anabolisme a_m et de catabolisme b. La détermination exacte de ces paramètres, surtout de b, pose de sérieux problèmes. En effet, son évolution est linéaire sur les 5 premiers jours, puis logarithmique. La valeur conventionnellement admise de 0,055 n'est valable que si l'âge des boues est inférieure à cette durée de 5 jours. Ce modèle s'applique exclusivement aux stations de forte et moyenne charge. Elle ne permet d'expliquer la production de boues dans le cas des STEP faible charge.

Dans le cas d'effluents domestiques et pour des usines en aération prolongée, certains constructeurs ont adopté un ratio de 0,8 à 1 kg $MS.kg^{-1}$ DBO_5 éliminée.

L'ASTEE et le CIRSEE ont proposé une formulation valable pour les eaux urbaines présentant le ratio $\frac{MES}{DBO_5}$ compris entre 0,75 et 1,25 pour l'eau brute. Dans cette formule, le terme $(0,83 + 0,2 \log C_m)$ DBO_5 intègre les processus de biosorption et fait varier le coefficient de synthèse biologique en fonction de la charge massique.

Auteur-Constructeur	Production de boues en kg $MS.j^{-1}$	Paramètres
Eckenfelder	$S_{min} + S_{dur} + a_m L_e - bS_V - S_{eff}$	a_m : biomasse produite par kg DBO_5 b : fraction biomasse détruite par jour
Constructeur	$k L_e$	k compris entre 0,8 et 1,1
Constructeur	$S_{min} + S_{dur} + 0,25 a_m L_e - S_{eff}$	
AGHTM	$S_{min} + S_{dur} + (0,83 + 0,2 \log C_m) L_e - S_{eff}$	C_m : charge massique de la station

S_{min} : masse de matières minérales en suspension de l'eau brute évaluée à 30% des MES.
S_{dur} : masse de matières en suspension difficilement biodégradables évaluée à 17,5% des MES.
L_e : masse de DBO_5 éliminée par jour.
S_V : masse de boues organiques dans le bassin d'aération en kg de MVS.
S_{eff} : masse de boues évacuées avec l'effluent traité en kg de MES par jour.

***Tableau 3**- Formules de la production de boue biologique.*

Les valeurs des coefficients a_m et b dépendent de la charge massique de la station d'épuration. En aération prolongée, on peut considérer qu'ils sont respectivement égaux à 0,6 et 0,055.

Valeurs de C_m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Valeurs de b	0,065	0,07	0,07	0,07	0,07
Valeurs de a_m	0,66	0,59	0,56	0,53	0,5

***Tableau 4**- Valeurs des coefficients a_m et b en fonction de la charge.*
Ces valeurs sont déterminées en laboratoire. Le coefficient b est déterminé après avoir préaéré un échantillon de boues pendant 24 heures. La consommation d'O_2 à venir sera celle due à la respiration endogène. Elle s'exprime en mg d'O_2 par g de MVS.

La conservation du flux de matières minérales constitue un principe fondamental dans l'évaluation de production de boues. La biomasse dégrade les éléments organiques, mais ne peut en aucun cas, éliminer la matière minérale. En conséquence, la quantité de matières minérales évacuée avec l'eau traitée et dans les boues est égale au flux minéral

apporté par l'effluent brut. Une étude récente propose une évaluation rapide à 10 % prés de la production de boues sous la forme du rapport $\frac{fluxDBO_5 + fluxMES}{2}$.

3.2 - Recirculation-Extraction

La quantité de biomasse doit rester constante dans le bassin d'aération. Les boues biologiques décantent dans le clarificateur. Pour éviter toute fermentation dans cet ouvrage non aéré et maintenir une biomasse stable, il faut les recirculer à partir du décanteur secondaire vers le bassin. Le débit de recirculation R, varie en fonction du débit d'eau brute Q, de la concentration des boues dans le bassin d'aération C_{BA} et des boues recirculées C_R. Pour des valeurs de MES de l'eau clarifiée inférieures à 30 mg.L^{-1}, et pour une boue décantant correctement, on peut utiliser l'expression énoncée dans le tableau 5.

L'indice de Molhman IM, permet d'apprécier l'aptitude de la boue à la décantabilité. Il s'agit du volume occupé par un gramme de boues après 30 minutes de décantation. En général, IM est compris entre 90 et 130 mL.g^{-1}. Au delà de ces valeurs, la boue est trop ou peu décantable. Au delà d'une concentration supérieure à 3 g.L^{-1}, cet indice ne peut être utilisé. On emploie alors l'indice de boues ou IB. Cette mesure est réalisée avec dilution. Celle ci est accomplie avec de l'eau traitée et se détermine afin d'obtenir un V_{30} inférieur à 250 mL. IB est constant. Toute modification du V_{30}, pour une même dilution, signifie une augmentation des MS dans le bassin d'aération. Cet indice évalue approximativement leur concentration. Il permet de calculer la masse et le volume de boues à extraire.

L'âge des boues représente leur temps de séjour dans l'étage biologique. Il détermine de nombreux paramètres du traitement. La taille et la densité du floc biologique, le degré de minéralisation de la boue et la possibilité de nitrifier sont fonction de son ancienneté. Cet âge est le rapport entre la quantité de boue contenue dans le biologique S_t et la quantité E soutirée quotidiennement. Son calcul doit s'effectuer sur une période suffisamment longue. L'excès de boue se retrouve dans l'étage biologique. Il faut absolument l'extraire à partir du clarificateur. En effet, leur concentration y est maximale. Le volume à extraire est d'autant plus réduit. Il s'évalue à partir de la concentration nominale en MS, c'est à dire celle donnée par le constructeur pour obtenir un fonctionnement optimal de l'installation.

IM	IB	Recirculation	Extraction	Age de boue
$\frac{V_{30}}{MS}$	$\frac{V_{30}corrigé}{MS}$	$\frac{R}{Q} = \frac{C_{BA}}{C_R - C_{BA}}$	$V_{BA}.\frac{C_{BA} - C_{BAnom}}{C_R}$	$\frac{S_t}{E}$

Tableau 5- *Expression mathématique des paramètres concernant la boue.*

4 - AERATION-BRASSAGE

4.1 - Evaluation théorique des besoins

La fourniture d'oxygène est indispensable à tout système biologique aérobie, en l'occurrence les boues activées. Ces besoins dépendent de la quantité de pollution carbonée et azotée à éliminer quotidiennement et de la consommation de la biomasse. L'oxygène

nécessaire pour dégrader le carbone se répartit entre la respiration endogène et la dégradation de la DBO_5, respectivement quantifiée par $b'S_V$ et $a'L_e$. L'élimination de l'élément azote passe par les étapes de nitrification et de dénitrification. Le flux d'azote à oxyder est noté N_N. Cette quantité est égale à NKT entrant sur le biologique diminué de l'azote assimilé, soit 5% de la DBO_5, et du flux NKT sortant. On peut prendre en compte le flux réellement ammonifiable dans l'estimation du NKT. En effet, 22 % de l'azote organique est réfractaire à l'ammonification. Il ne peut donc pas être nitrifié. Une partie de l'oxygène consommée par la nitrification est récupérée lors de la dénitrification. La quantité à dénitrifier N_{DN} est égale à N_N auquel on soustrait le flux sortant de nitrate évalué en N-NO_3^-.

$$\text{Besoins en } O_2 \text{ en kg.j}^{-1} = a'L_e + b'S_V + 4{,}3\ N_N - 2{,}85\ c'N_{DN}$$

- a' : quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de 1 kg de DBO_5.
- L_e : quantité de DBO_5 à éliminer en kg.j^{-1}.
- b' : quantité d'oxygène nécessaire à la respiration endogène de 1 kg de MVS de boues par jour.
- S_V : masse de biomasse dans le bassin d'aération en kg de MVS.
- 4,3 : taux de conversion de l'azote réduit en azote nitrique.
- N_N : flux d'azote à nitrifier.
- 2,85: taux de conversion de l'azote nitrique en azote gazeux.
- c' : fraction de l'oxygène des NO_3^- récupérée par dénitrification, soit entre 60 et 70 %.

La valeur de c' constitue un facteur de sécurité dans le dimensionnement et comprend les départs d'azote oxydé dans l'effluent traité. Les paramètres a' et b' sont respectivement des coefficients d'anabolisme et de catabolisme. Leurs valeurs dépendent de la charge massique de l'installation.

Valeur de C_m	< 0,1	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	> 0,5
Valeurs de a'	0,66	0,65	0,62	0,6	0,56	0,53	0,5
Valeurs de b'	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085	0,09	0,7 à 1,2

Tableau 6- *Valeurs des coefficients a' et b' en fonction de la charge massique.*

Les besoins en O_2 par heure de pointe de pollution doivent être évalués pour maintenir une épuration conforme à l'arrêté d'autorisation de rejet. Les besoins horaires de pointe sont calculés en considérant les fluctuations des flux de DBO_5 et d'azote à nitrifier, arrivant sur le biologique, en fonction de l'heure de la journée. Il faut savoir que 80 % de la pollution arrive sur une durée de 10-12 h, dans le cas d'un effluent urbain classique.

4.2 - Couple aérateur-bassin

Le transfert de l'oxygène de l'air au sein du mélange eau-boue biologique, se pratique, soit par injection d'air dans le milieu liquide par insufflation, soit par projection de l'eau dans l'air grâce à des turbines ou à des ponts-brosses. La vitesse de transfert dépend de la pression atmosphérique, de la température du milieu, de sa teneur en MES et de son déficit en O_2. La dissolution de l'oxygène est d'autant plus rapide que ce déficit est élevé et qu'un brassage assure un renouvellement rapide des interfaces gaz-liquide.

Une oxygénation correcte dépend de la configuration du bassin et de ces relations avec le système d'aération. En conséquence, les performances d'un même système sont

différentes suivant le bassin. Des essais sont donc nécessaires. Plusieurs paramètres déterminent les performances des aérateurs. On peut citer la capacité d'oxygénation ou masse d'oxygène introduite par heure et par m^3 et l'apport horaire qui est la C.O étendue au volume du bassin. L'apport spécifique brut est la masse d'oxygène introduite dans le bassin pour une dépense énergétique de 1 kWh.

Paramètre	Abréviation - unité		Formule	Définition
Capacité d'oxygénation	C.O	kg $O_2.m^{-3}.h^{-1}$		Masse d'O_2 introduite par heure et par m^3 de bassin
Apport horaire	A.H	kg $O_2.h^{-1}$	$CO.V_{BA}$	Masse d'O_2 introduite dans le bassin en une heure
Apport spécifique brut	ASB	kg $O_2.kWh^{-1}$	$\frac{CO.V_{BA}}{E}$	Masse d'O_2 introduite pour 1 kWh d'énergie

V_{BA} est le volume du bassin d'aération. E est l'énergie consommée. Il faut également tenir compte de la puissance absorbée.

***Tableau** 7- Différents paramètres de l'aération.*

Le paramètre ASB est mesuré en eau claire. Pour tenir compte des caractéristiques des boues activées, on le pondère avec un facteur correctif global pour établir l'efficacité réelle des systèmes d'aération. En effet, la vitesse de transfert de l'oxygène est réduite du fait de la teneur en MES. Suivant le système d'aération, ce facteur FCG varie de 0,5 à 0,7. On a donc une perte d'efficacité de 30 à 50 % en passant de l'eau claire à la boue activée. L'apport spécifique brut en boues ASB* est égal au produit ASB.FCG.

Les systèmes d'aération peuvent être classés en trois catégories. On trouve les aérateurs de surface comme les turbines et les brosses, les systèmes à injection d'air et les procédés à base de pompe. Les premiers assurent l'oxygénation du milieu par projection de la boue activée dans l'air. Les turbines lentes ou rapides sont répandues sur les stations de faible et moyenne dimension. Le réglage de la profondeur de la turbine, par rapport au plan d'eau, entraîne une plus ou moins grande efficacité de l'aération. Les données du constructeur sont à consulter. Il faut vérifier que la gerbe soit haute et retombe sans être cassée par les poteaux de soutien. Les jupes sont à déconseiller car leur présence favorise la stabilité des mousses biologiques. Les brosses sont des systèmes d'aération à axe horizontal portant des pales plus ou moins immergées. Leur vitesse de rotation, de l'ordre de 60 à 90 $tours.min^{-1}$, est faible. Elles sont présentes dans les chenaux d'oxydation de forme annulaire.

Les systèmes à injection introduisent l'air surpressé en profondeur des bassins. Le bruit et les aérosols, nuisances des turbines, sont inexistants. On classe les dispositifs de diffusion d'air selon le diamètre moyen des bulles formées. Le rendement d'oxygénation est d'autant plus élevé que la taille moyenne des bulles est faible. En effet, la surface et le temps de contact sont importants, du fait du nombre de bulles pour un même volume d'air et de la faible vitesse ascensionnelle. En conséquence, les systèmes délivrant de grosses bulles ont été abandonnés. Les diffuseurs de type disques de céramique poreux sont très sensibles au colmatage en cas de coupure de l'alimentation en air. Pour pallier à ce problème, des diffuseurs membranaires sont apparus. Ils sont constitués de membranes caoutchouc perforées de pores, qui se ferment en cas de chute de pression d'air. Il est préférable que ces systèmes d'aération soient relevables en cas de problème ou pour permettre leur vérification.

Les dispositifs d'aération à base de pompes tels que hydroéjecteurs et systèmes déprimogènes sont à réserver pour l'oxygénation des boues et des lisiers.

La méthodologie d'installation des dispositifs d'aération se décompose en plusieurs étapes. Il faut déterminer les besoins théoriques en oxygène et le temps de marche du système d'aération en tenant compte des pointes de pollution. Après avoir choisi le système, on calcule la puissance à installer. Les conditions de brassage doivent être remplies.

Le brassage assure la mise en contact de la pollution avec les flocs bactériens et les bulles d'air. Il permet la reprise des dépôts accumulés pendant les périodes d'arrêt de l'aération. On recommande une vitesse moyenne de l'eau comprise entre 0,2 et 0,3 $cm.s^{-1}$ pour éviter toute décantation dans le bassin. Pour assurer ce brassage efficace, il faut que la puissance installée vérifie des conditions minimales de 35 $W.m^{-3}$ pour les turbines et de 25 $W.m^{-3}$ pour les ponts-brosses. Dans le cas d'une installation en sous-charge organique ou d'effluent dilué par des eaux claires parasites, le respect des conditions d'un brassage efficace demande une majoration du temps de fonctionnement des aérateurs, au delà de celui nécessaire à la couverture des besoins en oxygène. La facture EDF suit la même courbe ascendante.

Désormais, les constructeurs dissocient l'aération du brassage en installant des agitateurs à vitesse lente en fond de bassin. Ils permettent le maintien en suspension des boues lors des phases d'anoxie dans les stations réalisant la nitrification et la dénitrification en bassin unique.

Systèmes d'aération	ASB en kg $O_2.kW^{-1}$	FCG	Hauteur d'eau en m	Brassage en $W.m^{-3}$
Aérateurs de surface				
Turbines lentes	1,5	0,7	1,8	40
Turbines rapides	1	0,7	1,25	35
Brosses	1,7	0,7	1,7	25
Insufflation d'air				
Moyennes bulles	1,2	0,7	2 - 8	12
Fines bulles	2,5	0,55	3 - 8	12 - 15

***Tableau** 8- Performances des aérateurs.*
Il s'agit de valeurs moyennes fournies par les constructeurs.

Le réglage de l'aération peut se faire par horloge, par sondes oxymétriques ou rédox. L'implantation des capteurs doit permettre une information globale sur l'intégralité du bassin. On dispose une sonde par tranche de 1500 m^3, en respectant une distance de 3 à 5 m avec le système d'aération. L'immersion se déroule entre 0,5 et 1,5 m de profondeur. Les sondes rédox autorisent une plus grande souplesse pour assurer la nitrification et dénitrification, mais demandent une grande attention car elles sont très sensibles aux zones anaérobies, du fait de la formation de sulfures qui contaminent les électrodes en platine. L'entretien de ces sondes doit être d'une fois par semaine. La sonde oxymétrique présente un point faible : sa membrane.

En exploitation, une eau traitée limpide (Secchi supérieur à 0,8m), de bons rendements en DBO_5, le suivi du paramètre NGL, une couleur marron et une odeur saine des boues, sont les gages d'une bonne oxygénation.

5 - CLARIFICATION

5.1 - Principe

Les boues biologiques sont floconneuses, d'une densité voisine de l'eau. Leur décantation est freinée. La chute d'une particule de floc influence celle des autres. A partir d'une certaine concentration, elles sédimentent en masse. La théorie de Kynch précise que la vitesse de chute est fonction de la concentration. Elle est donc élevée en haut du clarificateur et moindre en bas. L'indice de Mohlman caractérise la plus ou moins bonne décantabilité de la boue. Il varie en fonction de la charge massique du bassin et des caractéristiques de l'eau brute.

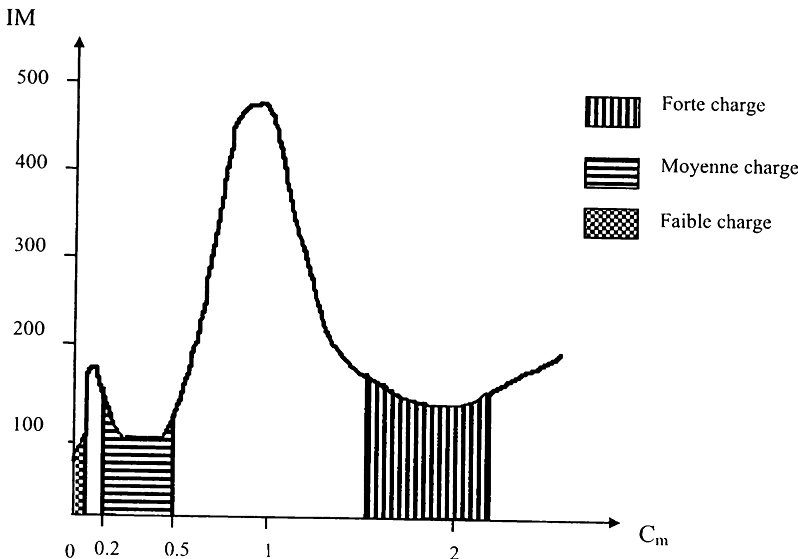


***Schéma 4**- Indice de Mohlman en fonction de la charge massique.*
Si une station à moyenne charge fonctionne à 50 % alors IM augmente. Inversement, si une station à faible charge fonctionne à 150 %, on note également une hausse de ce paramètre.

Le clarificateur ou décanteur secondaire est situé en aval du traitement biologique. Cet ouvrage assure la séparation de l'eau épurée de la biomasse floculée et un premier épaississement des boues. Il reçoit une liqueur mixte d'une concentration en MES de l'ordre de 3 à 4 $g.L^{-1}$ et doit restituer une eau clarifiée à 30 $mg.L^{-1}$. Le rendement d'élimination est de 99 %. Sa conception et son dimensionnement doivent être particulièrement soignés.

5.2 - Dimensionnement

La vitesse ascensionnelle V, ou charge hydraulique superficielle, définie par le rapport $\frac{Q_P}{S}$, est le premier paramètre à considérer. Il faut tenir compte du débit de pointe Q_P pour éviter toute surcharge hydraulique qui perturberait fortement la décantation. Une vitesse inférieure à 0,4 $m.h^{-1}$ est préconisée pour les installations à faible charge. De récentes

études ont montré que la vitesse ascensionnelle n'est pas le seul critère important. La charge superficielle massique, ou charge au radier, quantifie le flux horaire de boue entrante par m^2.

On obtient la formulation suivante :

$$\text{Débit massique} = \frac{(Q_{EB} + Q_R)MS_{BA}}{S} \quad \text{en kg MS.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$$

Le paramètre S est la surface du plan d'eau. La charge au radier doit être inférieure à 5 ou à 7,5 en pointe si le clarificateur est sucé.

	Clarificateur classique		Clarificateur lamellaire	
	moyenne Cm	**faible Cm**	**moyenne Cm**	**faible Cm**
Charge hydraulique en $m.h^{-1}$	1,2	0,4	0,45	0,3
Charge au radier en kg $MES.m^2.h^{-1}$	5	5	25	25

***Tableau 9**- Critères de dimensionnement d'un clarificateur.*

Paramètres	Forte charge	Moyenne charge	Faible charge
C_m	> 0,5	0,2 à 0,5	0,1
C_V	> 1,3	0,6 à 1,3	0,3
MS	1 à 2	3 à 5	3 à 5
Age boues	1	> 10	> 15
Production boues	1 à 2	0,8 à 1	0,6 à 0,8
Besoins en O_2	0,4 à 0,8	0,8 à 1,2	2
Nitrification	difficile	avancée	complète

***Tableau 10**- Caractéristiques principales des stations à boues activées.*

DBO_5	65 à 87	90 à 93	93 à 97
DCO	60 à 83	85 à 88	88 à 95
MES	70 à 92	88 à 96	88 à 97
N	< 10	30 à 40	40 à 90
P	< 20	< 20	< 30

***Tableau 11**- Rendements épuratoires moyens des stations à boues activées.*

EXERCICES

1.1 La capacité d'une usine de dépollution est de 20000 EH.

- Calculer le volume du bassin d'aération et les temps de séjour en supposant la station en forte charge puis en faible charge.

Données : 1 EH = 200 $L.hb^{-1}.j^{-1}$ et 60 g $DBO_5.j^{-1}$.

Charge en DBO_5 est égale à :
débit x 0,06 = capacité x 0,2 x 0,06 = 20000 x 0,2 x 0,06 = 1200 kg $DBO_5.j^{-1}$

Cas de la faible charge

$$\text{- volume bassin} = \frac{\text{charge } DBO_5}{C_V} = \frac{1200}{0{,}3} = 4000\ m^3$$

$$\text{- temps de séjour} = \frac{\text{volume}}{Q_m} = \frac{4000}{166{,}7} = 24\ \text{heures}$$

Cas de la forte charge

Les mêmes calculs donnent un volume de 800 m^3 et un temps de séjour de 4 heures 48 min.

1.2 - Etablir l'expression de l'âge de boues en tenant compte du clarificateur.

Données : - Volume boues dans clarificateur = 1/2 volume total de l'ouvrage.
- $[MS]_{recirc} = 2[MS]_{BA} = [MS]_{extraites}$
- $[MS]_{clarificateur} = \dfrac{[MS]_{BA} + [MS]_{recir}}{2}$

$$\text{Age des boues} = \frac{\text{masse } MS_{BA} + \text{masse } MS_{clarif}}{\text{masse } MS_{extraites} + \text{masse } MES_{ET}}$$ avec masse MES_{ET} négligeable

On a

$$\text{masse } MS_{clarif} = [MS]_{clarif}\frac{\text{vol clarif}}{2} = \frac{[MS]_{BA} + [MS]_{recir}}{2} \times \frac{\text{vol clarif}}{2} = \frac{3}{4}[MS]_{BA} \times \text{vol clarif}$$

et masse $MS_{BA} = [MS]_{BA}\,vol_{BA}$ et masse $MS_{extraites} = [MS]_{extraites}\,vol_{extrait}$

donc

$$\text{Age des boues} = \frac{[MS]_{BA}\left[vol_{BA} + 0{,}75\,vol_{clarif}\right]}{[MS]_{extraites}\,vol_{extrait}} = \frac{\left[vol_{BA} + 0{,}75\,vol_{clarif}\right]}{2\,vol_{extrait}}$$

Cette expression n'est valable que si $[MS]_{extraites} = 2[MS]_{BA}$

1.3 - Calculer la production de boues à partir de la formule d'Eckenfelder dans le cas d'une station moyenne charge urbaine de capacité 50000 EH.

Données : - MES = 60 g/hb/j - DBO_5 = 60 g/hb/j - 150 L/j/hb - $C_V = 1$
- a = 0,5 - b = 0,07 - $[MES]_{ET}$ = 35 $mg.L^{-1}$ - $[MS]_{BA}$ = 4 $g.L^{-1}$
- $\dfrac{MVS}{MS} = 60\%$

L'expression d'Eckenfelder s'écrit comme suit : $P = S_{min} + S_{dur} + a_m L_e - bS_V - S_{eff}$

Détermination des débit et volume de bassin

On a Q_m = capacité x 0,15 = 7500 $m^3.j^{-1}$

et $$\text{volume} = \frac{\text{capacité x } 0{,}06}{C_V} = \frac{50000 \text{ x } 0{,}06}{1} = 3000\ m^3$$

L'application de la formule donne :

- S_{min} = 0,3 x 50000 x 0,06 = 900
- S_{dur} = 0,175 x 50000 x 0,06 = 525
- $a_m L_e$ = 0,5 x 0,06 x 50000 = 1500
- bS_V = 0,07 x (4 x 0,6) x 3000 = 504
- S_{eff} = 0,035 x 7500 = 262,5

donc Production de boues = 900 + 525 + 1500 - 504 - 262,5 = 2158,5 kg MS $.j^{-1}$

1.4 A partir de l'exercice 1.3, calculer la quantité et le volume de boues à extraire.

Données :
Dimensionnement nominal : IB = 120 $mL.g^{-1}$ pour V30 = 200 mL dilution au 1/3.
Mesures réelles : V30 = 150 mL dilution au 1/4.
On considère que $[MS]_{extraites} = 2[MS]_{BA}$.

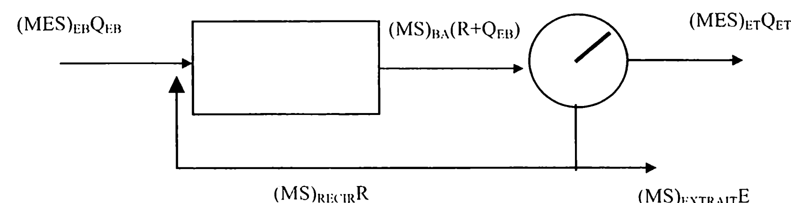
On a $IB = \dfrac{V_{30}\text{corrigé}}{[MS]_{BA}}$ donc $[MS]_{BA} = \dfrac{V_{30}\text{corrigé}}{IB} = \dfrac{150 \times 4}{120} = 5\ g.L^{-1}$

Masse boues à extraire = vol_{BA} ([MS]réelles - [MS]optimales) = 3000(5 - 4) = 3000 kg

On en déduit le volume à extraire = $\dfrac{\text{masse à extraire}}{[MS]_{extraites}} = \dfrac{3000}{10} = 300\ m^3$

1.5 En considérant l'égalité des flux entrant et sortant au niveau du clarificateur, établir l'expression du taux de recirculation des boues r, en fonction de Q_{EB}, de R débit de recirculation , de E débit d'extraction et des concentrations $[MS]_{BA}$ et $[MS]_{recir}$.

L'écriture des flux de matières donne :



On a donc au niveau du clarificateur $\sum$ flux entrant = $\sum$ flux sortant (1)

$$(1) \Rightarrow \quad (R + Q_{EB})[MS]_{BA} = Q_{EB}[MES]_{ET} + E[MS]_{extraites} + R[MS]_{recir}$$

avec $Q_{EB}[MES]_{ET} < R[MS]_{recir}$ et E = 0 lors de la recirculation

$$(1) \Rightarrow \quad (R + Q_{EB})[MS]_{BA} = R[MS]_{recir} \quad \text{avec } [MS]_{recir} = [MS]_{extraites}$$

$$(1) \Rightarrow \quad Q_{EB}[MS]_{BA} = R([MS]_{recir} - [MS]_{BA})$$

$$(1) \Rightarrow \quad r = \frac{R}{Q} = \frac{[MS]_{BA}}{[MS]_{recir} - [MS]_{BA}}$$

Le taux de recirculation doit être au maximum égal à 2, soit deux fois le débit d'eau brute. Au delà de cette limite, on risque une remise en suspension de la boue au niveau du clarificateur ce qui pourrait produire une sortie massive de boues dans l'eau traitée et donc une perturbation importante du milieu récepteur.

1.6 - Calculer les besoins théoriques en O_2 en $kg.j^{-1}$ d'une station d'épuration dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $Q_{EB} = 4000\ m^3.j^{-1}$ - flux $DBO_5 = 1260\ kg.j^{-1}$ - Flux NKT = $320\ kg.j^{-1}$
- volume bassin = $4600\ m^3$ - $[NKT]_{ET} = 5\ mg.L^{-1}$ - a' = 0,65
- b' = 0,07 - c' = 0,7 - $[N\text{-}NO_3^-]_{ET} = 2\ mg.L^{-1}$ - $[MS]_{BA} = 5\ g.L^{-1}$
- $\frac{MVS}{MS} = 0,7$ - rendement élimination DBO_5 = 96 %

Les besoins en O_2 sont définis par l'expression : besoins = $a\Delta L_e + bS_V + 4,3N_N - 2,85cN_{DN}$

- $a'\Delta Le = a'$ x flux DBO_5 x % élimination = 0,65 x 1260 x 0,96 = *786,2 kg $O_2.j^{-1}$*
- $b'S_V = b'$ x $\frac{MVS}{MS}$ x [MS] x vol bassin = 0,07 x 0,7 x 5 x 4600 = *1127 kg $O_2.j^{-1}$*

N_N = flux NK_{EB} - N assimilé - flux NK_{ET} avec N assimilé = 5 % DBO_5 éliminée.
donc on a N_N = 320 - (0,05 x1260 x 0,96) - (0,005 x 4000) = 239,52 $kg.j^{-1}$
- 4,3 N_N = 4,3 x 239,52 = *1030 kg $O_2.j^{-1}$*

$N_{DN} = N_N$ - flux $N\text{-}NO_3^-{}_{ET} = N_N - (Q_{EB} \times [N-NO_3^-]_{ET})$ = 239,5 - (4000 x 0,002) = 231,5 $kg.j^{-1}$
- $2,85c'N_{DN}$ = 2,85 x 0,7 x 231,5 = *461,8 kg $O_2.j^{-1}$*

Besoins journaliers en O_2 = 786,2 + 1127 + 1030 - 461,8 = 2481,4 kg $O_2.j^{-1}$

On peut remarquer que dans le cas des stations en faible charge, la respiration endogène est un phénomène intense très consommateur de dioxygène.

1.7 En reprenant les résultats de l'exercice 1.6, calculer les caractéristiques de l'aération dans les cas suivants, pour un temps d'aération de 14 heures.
- *choix de 3 turbines*
- ASB turbine = 1,5 kg $O_2.kWh^{-1}$ avec FCG = 0,7
- *choix d'une insufflation d'air*
- ASB insufflation = 2,5 avec FCG = 0,5 sur une hauteur de 4 m avec un rendement de 5 % par m d'eau et un débit de 4 $Nm^3.h^{-1}$ par diffuseur.

Les besoins en O_2 horaires sont de $\frac{2481}{14}$ = 177,2 kg O_2.

Cas des turbines

On a $$Pa = \text{puissance absorbée} = \frac{\text{besoins en } O_2}{ASB \times FCG} = \frac{177}{1,5 \times 0,7} = 168\ kW$$

et $$Pi = \text{puissance installée} = \frac{Pa}{\cos\varphi} = \frac{168}{0,8} = 210\ kW.$$

soit une puissance unitaire de 70 kW.

La vérification de la puissance de brassage donne $$P = \frac{Pa}{\text{volume bassin}} = \frac{168.10^3}{4600} = 36,5\ W.m^{-3}$$

Cas de l'insufflation

1 m^3 d'air apporte de l'oxygène suivant l'expression suivante:

$$\frac{\text{volume air}}{\text{volume molaire}} \times MM\,O_2 \times \%\,O_2 \text{ dans air} = \frac{1000}{22,4} \times 32 \times 0,2 = 285,7\ g\,O_2 \text{ par } m^3 \text{air}$$

Le débit d'air en $Nm^3.h^{-1}$ (Normomètres cubes par heure) est donné par:

$$\frac{\text{besoins } O_2}{\text{rdt} \times FCG \times 285,7.10^{-3} \times \text{hauteur}} = \frac{177,2}{0,05 \times 0,5 \times 285,7.10^{-3} \times 4} = 6202\ Nm^3.h^{-1}$$

Le nombre de diffuseurs à installer est égal à $\frac{\text{débit air nécessaire}}{\text{débit unitaire}} = \frac{6202}{4}$ = 1550 diffuseurs.

La puissance à installer est égale à $$\frac{Pa}{\cos\varphi} = \frac{\text{besoins } O_2}{ASB \times FCG \times 0,8} = \frac{177,2}{2,5 \times 0,5 \times 0,8} = 177\ kW$$

La puissance de brassage est quantifiée par :

$$\text{Puissance} = \frac{Pa}{\text{volume bassin}} = \frac{177.10^3}{4600} = 30,8\ W.m^{-3}$$

1.8 La station décrite dans les exercices 1.6 et 1.7 reçoit 70 % de la charge polluante en 14 heures.

- Calculer les besoins horaires de pointe en O_2.

Oxydation des matières organiques

- flux DBO_5 éliminée en 14 heures = 0,7 x 1260 x 0,96 = 846,7 kg
- besoins en O_2 correspondants = $a'\Delta Le$ = 0,65 x 846,7 = 550,4 kg O_2

- *besoins horaires de pointe* $= \frac{550{,}4}{14} = 39{,}3\,kgO_2.h^{-1}$
- besoins en O_2 sur 24 heures $= \frac{550{,}4}{0{,}7} = 786{,}3\,kgO_2.j^{-1}$

Métabolisme endogène des boues : on considère que le respiration endogène est également répartie sur la journée

- $b'S_V = 1127\ kg\ O_2.j^{-1}$ soit *47 kg* $O_2.h^{-1}$

Nitrification

- flux NKT entrant sur 14 h = 0,7 x 320 = 224 kg
- quantité d'N assimilée en 14 h = 846,7 x 0,05 = 42,33 kg
- quantité NKT rejetée en 14 h = 0,005 x 4000 x 14/24 = 11,67 kg

donc quantité d'azote nitrifié en 14 h = N_N = 224 - 42,33 - 11,67 = 170 kg
- besoins en O_2 correspondants = 4,3 N_N = 4,3 x 170 = 731 kg O_2
- *besoins horaires de pointe* $= \frac{4{,}3N_N}{14} = \frac{731}{14} = 52{,}21\,kgO_2.h^{-1}$
- besoins O_2 sur 24 heures $= \frac{731}{0{,}7} = 1044{,}3\,kgO_2.j^{-1}$

Dénitrification : On considère que la récupération d'O_2 due à la dénitrification est constante sur 24 heures

- *récupération d'O_2 horaire* $= \frac{461{,}8}{24} = 19{,}24\ kg\,O_2.h^{-1}$

En conséquence, les besoins horaires de pointe sont de 39,3 + 47 + 52,21 - 19,24 = 119, 27 kg O_2.
Or, la demande horaire moyenne est de $\frac{\text{besoins totaux}}{24} = \frac{2481}{24} = 103{,}37\,kgO_2$. Le dimensionnement des aérateurs doit tenir compte des besoins horaires de pointe.

1.9 Donner le dimensionnement du clarificateur (rayon, profondeur, temps par tour) dans le cas d'une station d'épuration dont les caractéristiques sont les suivantes :
- $Q_m = 300\ m^3.h^{-1}$ - vitesse ascensionnelle = 0,5 $m.h^{-1}$ - IB = 160 $mL.g^{-1}$
- volume bassin aération = 7200 m^3 - $[MS]_{BA} = 5\ g.L^{-1}$
- ΔC boues épaissies et stockées = 1 $g.L^{-1}$ - zone eau clarifiée = 0,5 m
- zone de sédimentation = 1 m - vitesse pont racleur = 5 $cm.s^{-1}$

Calcul du débit de pointe

On a $Q_P = C_P Q_m$ avec Cp coefficient de pointe égal à $1{,}5 + \frac{2{,}5}{\sqrt{Q_m}}$ avec Q_m en $L.s^{-1}$

donc $C_P = 1{,}5 + \frac{2{,}5}{\sqrt{83{,}33}} = 1.77$ en conséquence, $Q_P = C_P Q_m = 1.77 \times 300 = 531\ m^3.h^{-1}$

Calcul du rayon du clarificateur

On a $V_{ascensionnelle} = \frac{Q_P}{S}$ donc $S = \frac{Q_P}{V}$ avec $S = \Pi R^2$ donc $\Pi R^2 = \frac{Q_P}{V}$

En conséquence, on a la valeur de R avec $R = \sqrt{\frac{Q_P}{V\Pi}} = \sqrt{\frac{531}{0{,}5 \times 3{,}14}} = 18{,}4\ m$

Calcul du temps par tour

On a temps $= \frac{\text{circonférence}}{\text{vitesse en } m.h^{-1}} = \frac{2\Pi R}{180} = \frac{2\Pi \times 18{,}4}{180} = 38\ \text{min}\ 30\text{s}$

Calcul de la profondeur du clarificateur

- P_1 = zone eau clarifiée = 0,5 m
- P_2 = zone de sédimentation = 1 m
- P_3 = zone d'épaississement = $\frac{[MS]_{BA} \times IB}{1000} = \frac{5 \times 160}{1000} = 0{,}9\ m$
- P_4 = zone de stockage des boues = $\frac{\Delta C \times \text{volume bassin} \times IB}{1000 \times S} = \frac{\Delta C \times \text{volume} \times IB}{1000\Pi R^2}$

donc $P_4 = \frac{1 \times 7200 \times 160}{1000 \times 1063} = 1{,}08\ m$

La profondeur totale du clarificateur est donc de 0,5 + 1 + 0,9 + 1,08 = 3,48 soit environ 3,5 m.

1.10 Une station d'épuration présente les caractéristiques suivantes :
- $Q_m = 500\ m^3.h^{-1}$ - $r = \frac{R}{Q_{EB}} = 1$ - milieu urbain : 250 $L.j^{-1}.Hb^{-1}$
- volume bassin aération = 12000 m^3 - 1 EH = 60 g $DBO_5.j^{-1}$

- Calculer le flux polluant journalier.
- Déterminer la catégorie de la STEP. En déduire la concentration en MVS attendue.

Calcul du flux polluant

Flux $DBO_5 = \frac{Q_{EB}.24}{\text{Volume rejeté par EH}}$.quantité DBO_5 par EH $= \frac{500.24}{0{,}25}.0{,}06 = 2880$ kg $DBO_5.j^{-1}$

Avec $C_V = \frac{\text{Flux } DBO_5}{\text{Volume bassin}} = \frac{2880}{12000} = 0{,}24$ kg $DBO_5.m^{-3}.j^{-1}$ ⇒ STEP en aération prolongée

Concentration MVS attendue

La STEP est en aération prolongée donc on a par définition Cm = 0,07 kg $DBO_5.kg^{-1}$ $MVS.j^{-1}$

On peut écrire que $C_m = \frac{C_V}{[MVS]} \Rightarrow [MVS] = \frac{C_V}{C_m} = \frac{0{,}24}{0{,}07} = 3{,}43\ g.L^{-1}$

1.11 Une station d'épuration présente les données suivantes :

- Caractéristiques nominales
  - $[MS]_{BA} = 5\ g.L^{-1}$ - IB = 150 $mL.g^{-1}$ - V_{30} = 150 mL dilué au 1/5
  - volume bassin aération = 3000 m^3
- Mesures de l'exploitant
  - V_{30} = 225 mL dilué au ¼ - $[MS]_{extraites} = 10{,}5\ g.L^{-1}$
  - Production de boues = 3000 $kg.j^{-1}$

- Calculer la quantité et le volume de boues à extraire.
- Déterminer l'âge de boues en supposant que la quantité de boues à extraire l'est journellement . Conclure sur la faisabilité de l'élimination de l'azote.

Calcul des quantité et volume de boues à extraire

On a $IB = \frac{V\ corrigé\ exp loi tan t}{[MS]_{réelles}} \Rightarrow [MS]_{réelles} = \frac{Vcorrigé exp loi tan t}{IB} = \frac{225.4}{150} = 6\ g.L^{-1}$

Quantité boues à extraire = $Vol_{BA}([MS]_{réelles} - [MS]_{nominales}) = 3000(6 - 5) = 3000$ kg

Volume boues à extraire = $\frac{Quantité\ boues\ à\ extraire}{[MS]_{extraites}} = \frac{3000}{10,5} = 285,7\ m^3$

Calcul âge de boues

Par définition âge boues = $\frac{Quantité\ boues\ réelles}{Quantité\ boues\ extraites} = \frac{Vol_{BA}.[MS]_{réelles}}{3000} = \frac{3000.6}{3000} = 6$ jours

Cette valeur de 6 jours est un peu juste pour espérer une nitrification très performante. En effet, les bactéries nitrifiantes autotrophes présentent une vitesse spécifique de croissance faible. En revanche, la dénitrification assurée par des bactéries hétérotrophes au développement rapide ne posera aucun problème.

1.12 Calculer le volume du bassin d'aération nécessaire pour avoir une STEP en faible charge en tenant compte du clarificateur considéré à fond plat.

- $Q_m = 250\ m^3.h^{-1}$ - $r = \frac{R}{Q_{EB}} = 1,5$ - 1 EH = 60 g $DBO_5.j^{-1}$ et 150 $L.j^{-1}$
- Vitesse surverse clarif = 0,5 $m.h^{-1}$ - Hauteur eau + boues clarif = 3,5 m

---

On a $C_V = \frac{Q[DBO_5]}{(V_{BA} + 0,75V_{CL})}$ notée (1). Il faut calculer d'abord le volume du clarificateur en utilisant la vitesse de surverse puis son volume avec la hauteur eau + boues.

Par définition, on a $v = \frac{Q_p}{S}$ ce qui implique $S = \frac{Q_p}{v}$ avec $Q_p = C_pQ_m$ et avec $C_p = 1,5 + \frac{2,5}{\sqrt{Q_m}}$

avec Q_m en $L.s^{-1}$ donc $C_p = 1,5 + \frac{2,5}{\sqrt{69,5}} = 1,8$ donc $Qp = 1,8.250 = 450\ m^3.h^{-1}$

Dès lors, on a $S = \frac{Q_p}{v} = \frac{450}{0,5} = 900\ m^2$ et volume clarif = S.hauteur = 900.3,5 = 3150 m^3

De l'expression de la charge volumique, on isole V_{BA} (volume bassin aération), soit :

$(1) \Rightarrow Vol_{BA} + 0,75V_{CL} = \frac{Flux\ DBO_5}{C_V}$ ce qui implique $Vol_{BA} = \frac{Flux\ DBO_5}{C_V} - 0,75V_{CL}$

Or, flux DBO_5 = capacité en EH. valeur DBO_5 d'1EH = $\frac{Q_{EB}.24}{0,15}.0,06 = 2400$ kg $DBO_5.j^{-1}$

$(1) \Rightarrow Vol_{BA} = (\frac{2400}{0,3}) - (0,75.3150) = 5637,5$ soit 5640 m^3

1.13 Le système d'aération d'une usine de dépollution présente les caractéristiques suivantes :

- 2 turbines A et B avec durée de fonctionnement = 8 $h.j^{-1}$
- 1 turbine C avec durée de fonctionnement = 12 $h.j^{-1}$
- Puissance unitaire absorbée = 20,6 kW
- ASB unitaire = 1,8 kg O_2 par kWh - FCG = 0,6

Les autres données de cette usine sont précisées ci-dessous et les besoins en O_2 sont évalués à partir de l'expression a'DBO_5éliminée + b'S_V.

DBO_{5EB}	DBO_{5ET}	Q_{EB}	Vol_{BA}	$[MVS]_{BA}$	a'	b'
185 $mg.L^{-1}$	22 $mg.L^{-1}$	569 $m^3.j^{-1}$	1900 m^3	3,75 $g.L^{-1}$	0,7	0,06

- Calculer les besoins journaliers en O_2 au niveau du bassin d'aération.
- Calculer l'apport journalier en O_2 fourni par les turbines.
- Comparer les deux résultats. Conclure.

(Extraits sujet BTS Métiers de l'eau 2008)

Calcul besoins journaliers

On a besoins O_2 = a'DBO_5éliminée + b'S_V

- a'DBO_5éliminée = a'(ΔDBO5)Q_{EB} = 0,07(0,185 – 0,022).569 = 65 kg $O_2.j^{-1}$
- b'S_V = b'.vol_{BA}.$[MVS]_{BA}$ = 0,06.1900.3,75 = 427 kg $O_2.j^{-1}$

Donc, on a besoins en O_2 = 65 + 427 = 492 kg $O_2.j^{-1}$. On remarque une forte demande en O_2 (427 $kg.j^{-1}$) nécessaire à la respiration endogène.

Calcul apports turbines

- Energie consommée par jour = puissance . nombre turbines . temps fonctionnement

donc énergie = (20,6.2.8) + (20,6.12) = 576 $kWh.j^{-1}$

- Apport spécifique boues = ASB* = ASB.FCG = 1,8.0,6 = 1,08 kg O_2 par kWh
- Apport en O_2 = Energie. ASB* = 576.1,08 = 622 kg $O_2.j^{-1}$

Comparaison

On remarque une différence entre apports et besoins de 622 – 492 = 130 kg O_2

Cet excès d'O_2 correspond à une énergie consommée de $\frac{Excès}{ASB*} = \frac{130}{1,08} = 120$ kWh. Or, une turbine présente une puissance de 20,6 kWh. On peut alors calculer le temps de fonctionnement excédentaire d'une turbine, soit $\frac{120}{20,6} = 5,84$ h soit 5h50 min. Ce temps est à répartir sur l'ensemble des turbines pour équilibrer l'apport en dioxygène sur la totalité du bassin sans introduire de zones moins aérées.

1.14 Un bureau d'études doit dresser le bilan d'une usine de dépollution qui présente une zone d'anoxie en tête.

Données :

- N nitrifié = 720 $kg.j^{-1}$ - vitesse dénitrification = 2,1 g $NNO_3^-.h^{-1}.kg^{-1}MVS$
- $\frac{MVS}{MS} = 70\ \%$ - [MS] = 4,5 $g.L^{-1}$ - NGL_{ET} = 696 $kg.j^{-1}$ - NK_{ET} = 480 $kg.j^{-1}$

- Volume bassin aération = 16000 m^3 - DBO_{5EB} = 10880 $kg.j^{-1}$
- Calculer la masse de MVS nécessaire à une dénitrification totale.
- Calculer le volume du bassin d'anoxie.
- Calculer le rendement de dénitrification.
- Evaluer les charges massique et volumique en ne tenant compte que du bassin aéré.
- Calculer le volume du bassin aéré pour que la STEP soit en faible charge.

(Extraits sujet BTS Métiers de l'eau 2009)

Calcul de la masse de MVS

On a N nitrifié = 720 $kg.j^{-1}$ = N à dénitrifier

On a masse MVS dénitrifiante = $\frac{\text{N à dénitrifier}}{\text{v dénitrification}} = \frac{720}{2{,}1.24}$ = 14,3 tonnes

Calcul du volume d'anoxie

Volume bassin anoxie = $\frac{\text{masse MVS}}{[\text{MVS}]_{\text{anoxie}}}$ avec [MVS]anoxie = $[\text{MS}]\frac{\text{MVS}}{\text{MS}}$ = 4,5.0,7 = 3,15 $g.L^{-1}$

Donc, on a Volume bassin anoxie = $\frac{14300}{3{,}15}$ = 4540 m^3

Calcul du rendement de dénitrification

Par définition, $\eta\text{dénitrification} = \frac{\text{Nnitrifié} - NNO_3^- \text{ ET}}{\text{N nitrifié}} = \frac{720-(696-480)}{720} = \frac{504}{720}$ = 70 %

Calcul des charges massique et volumique

- $C_V = \frac{\text{Flux } DBO_5}{\text{Vol}_{BA}} = \frac{10880}{16000}$ = 0,68 kg DBO_5. $j^{-1}.m^{-3}$
- $C_m = \frac{\text{Flux } DBO_5}{\text{Vol}_{BA}.[\text{MVS}]\frac{\text{MVS}}{\text{MS}}} = \frac{10880}{16000.4{,}5.0{,}7}$ = 0,22 kg $DBO_5.j^{-1}.kg^{-1}$MVS

Ces valeurs caractérisent une usine de dépollution en moyenne charge qui ne peut garantir un rendement optimal d'élimination de l'azote. L'étape de nitrification sera limitée.

Calcul du volume du bassin aéré pour avoir STEP en aération prolongée

Par définition, une STEP en faible charge présente des valeurs de C_V et de C_m respectivement égales à 0,3 kg DBO_5. $j^{-1}.m^{-3}$ et 0,1 kg $DBO_5.j^{-1}.kg^{-1}$MVS.

- $C_V = \frac{\text{Flux } DBO_5}{\text{Vol}_{BA}} \Rightarrow \text{Vol}_{BA} = \frac{\text{Flux } DBO_5}{C_V} = \frac{10880}{0{,}3}$ = 36270 m^3 soit une augmentation de 20270 m^3 soit 127 % de plus par rapport au bassin existant.

- $C_m = \frac{\text{Flux } DBO_5}{\text{Vol}_{BA}.[\text{MVS}]\frac{\text{MVS}}{\text{MS}}} \Rightarrow \text{Vol}_{BA} = \frac{\text{Flux } DBO_5}{C_m.[\text{MVS}]\frac{\text{MVS}}{\text{MS}}} = \frac{10880}{0{,}1.4{,}5.0{,}7}$ = 34540 m^3

soit une majoration de 18540 m^3 soit 116 % de plus par rapport au bassin existant.

En théorie, les deux approches sont correctes et sont proches l'une de l'autre avec moins de 10 % de différence entre les deux calculs.

Chapitre II

BIOFILTRATION

La biofiltration de l'eau usée était d'abord du ressort des lits bactériens à ruissellement ou alvéolaires. L'eau à traiter percole sur un matériau support des micro-organismes. L'aération est naturelle par ouïes. Ce procédé représente encore 15 % des installations d'épuration et traite 10 % de la pollution totale en France. Puis, vint l'idée de mettre le matériau de remplissage dans l'eau à épurer. Les lits immergés ou granulaires, aussi appelés biofiltres, étaient nés. Comme son nom l'indique, ce procédé utilise des bactéries épuratrices et retient les matières en suspension.

1- PRINCIPE

Il s'agit d'un ouvrage en béton rempli d'un matériau immergé dans l'eau à traiter. Le matériau permet la fixation bactérienne et possède un taux de vide permettant la filtration des MES. Le dioxygène nécessaire à l'épuration est apporté par injection d'air (air procédé) au travers de buselures. Le rétrolavage fait appel à l'air (air lavage) et à l'eau.

1.1- Sens de circulation des fluides

Il existe deux grandes variantes. Si l'air procédé ou de process progresse dans le même sens que l'eau à traiter, on a affaire à une circulation à co-courant ou ascendante en référence à l'eau. Dans le cas d'une circulation à contre-courant ou descendante, les fluides se croisent à l'intérieur de l'ouvrage. Cette dernière technologie a été la première à être brevetée par OTV pour le biofiltre Biocarbone.

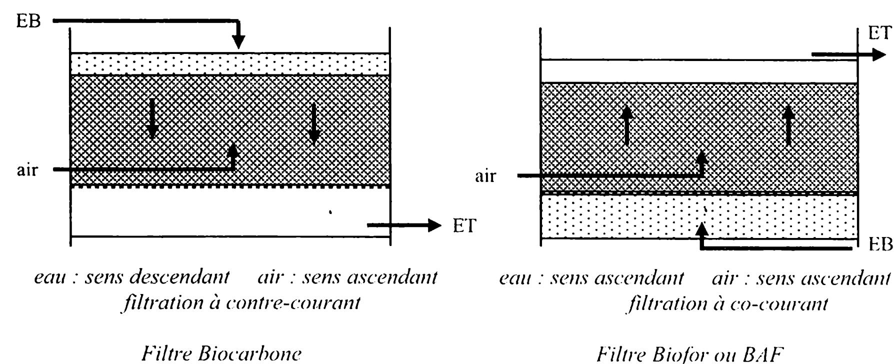


***Schéma 1**- Sens de circulation eau/air dans un biofiltre.*
La circulation de l'eau détermine le sens ascendant ou descendant. La comparaison des sens de l'eau et de l'air précise la dénomination de la filtration.

Les avantages et inconvénients de chacun des procédés sont difficiles à cerner. Les informations sont données sous toute réserve car chaque constructeur défend avec acharnement sa réalisation. Néanmoins, on peut lister ces paramètres.

Flux co-courant ou ascendant	Flux à contre-courant ou descendant
Crépines au contact de l'eau sale*	Crépines au contact de l'eau épurée
Matériau ne se tasse pas - rétention homogène des MES - forte capacité de stockage des MES - lavage nécessite peu d'énergie	Matériau se tasse - capacité de rétention limitée - forte énergie en début de lavage
Rendement oxygénation élevé	Bonne dissolution de l'oxygène
Meilleur aspect esthétique car l'eau traitée en surface à la vue de tous	Aspect esthétique laissant à désirer car l'eau brute en surface à la vue de tous
Bonne répartition des fluides sans passages préférentiels	Colmatage en haut du filtre et dans le sens du filtre lors du lavage, les MES sont éliminées en premier
	Contrôle du colmatage par simple vérification de la hauteur d'eau sur le filtre

***Tableau 1**- Avantages et inconvénients des sens de circulation des fluides.*
** : La mise en place de crépines spécifiques issues des filtres à sable utilisés dans les process de potabilisation a résolu les soucis de colmatage.*

La technique à co-courant est appliquée par DEGREMONT dans le biofiltre Biofor ainsi que la STEREAU pour le BAF (Biological Aerated Filter) et celle à contre-courant par OTV pour le Biocarbone.

1.2- Matériaux utilisés

Le matériau est filtrant car il retient les MES et est le support des bactéries épuratrices. Ces deux fonctions doivent être prises en compte lors du choix. En effet, le matériau doit présenter une capacité de rétention importante sans pour autant se colmater trop souvent. Il est insoluble et inattaquable par les solides retenus. De plus, la fixation et le développement du biofilm doit être rapide et facile.

La granulométrie est comprise entre 3 et 6 mm. Dans le cas d'un biofiltre nitrifiant, on recommande un diamètre dans la fourchette 2-5 mm. Pour cette dernière granulométrie, la surface développée est d'environ 1200 $m^2.m^{-3}$. Si on choisit une taille plus faible, la surface spécifique augmente, ce qui permet une meilleure fixation des bactéries, mais la vitesse de colmatage s'accroît dans les mêmes proportions. A l'opposé, un trop fort diamètre entraîne la réduction de la surface de filtration et par conséquence, la diminution de la capacité de rétention.

La porosité ε, rapport du volume de vide sur le volume total du matériau, est de l'ordre de 48 %. On a 0,48 m^3 par m^3 de matériau. L'exemple précédent donne 576 L de vide dont seulement 25 à 30 % sont réellement disponibles. On obtient donc un volume d'environ 160 L pour loger les bactéries, fixer les MES et autoriser la libre circulation des fluides.

La densité doit être suffisante pour éviter toute perte de grains lors des lavages, mais pas trop élevée pour permettre un détassage aisé. Elle est supérieure à l'unité avec une valeur comprise entre 1,4 et 2. En général, on préconise une densité de l'ordre de 1,5.

Dans certains biofiltres, on utilise des matériaux moins denses que l'eau, en l'occurrence du polystyrène, utilisé dans le filtre Biostyr.

Les grains anguleux s'imbriquent peu les uns dans les autres. Les espaces interstitiels sont importants. En conséquence, la capacité de filtration est élevée, les pertes de charge baissent et la biomasse se fixe facilement. Par contre, ce type de grains a tendance au tassage ce qui nécessite beaucoup d'énergie lors du lavage. Pour cette raison, les constructeurs recommandent actuellement une forme sphérique.

L'origine des matériaux est naturelle (argile ou schiste) ou synthétique (polystyrène). Les constructeurs ont leur propre matériau car ils ont acheté les mines correspondantes. On peut citer la biolite composée de granules d'argile expansée cuite, la biodamine formée d'argile cuite dopée en oligo-éléments, le biodagène qui est du schiste expansé et le biocarbone constitué de charbons minéraux et végétaux activés.

1.3- Lavage

La rétention des MES et le développement de la biomasse à l'intérieur des espaces interstitiels entraînent un colmatage progressif de la masse filtrante. Un biofiltre est lavé en moyenne une fois par jour, généralement la nuit, sauf en cas de problème particulier de colmatage.

Une séquence de lavage d'une durée de 20 à 30 minutes s'organise comme suit :
- Détassage du matériau par insufflation d'air à un débit d'environ 50 $Nm^3.m^{-2}.h^{-1}$.
- Lavage à l'eau et à l'air pour décrocher la fraction de biomasse en excès.
- Rinçage à l'eau seule au débit de 50 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ et évacuation des eaux sales.

Un lavage complet d'un biofiltre exige 6 séquences décrites ci-dessus. Le temps nécessaire est compris entre 1 h 20 et 2 heures en moyenne. Il existe aussi des miniséquences. L'eau perdue lors de chaque lavage est de l'ordre de 3 fois le volume du matériau.

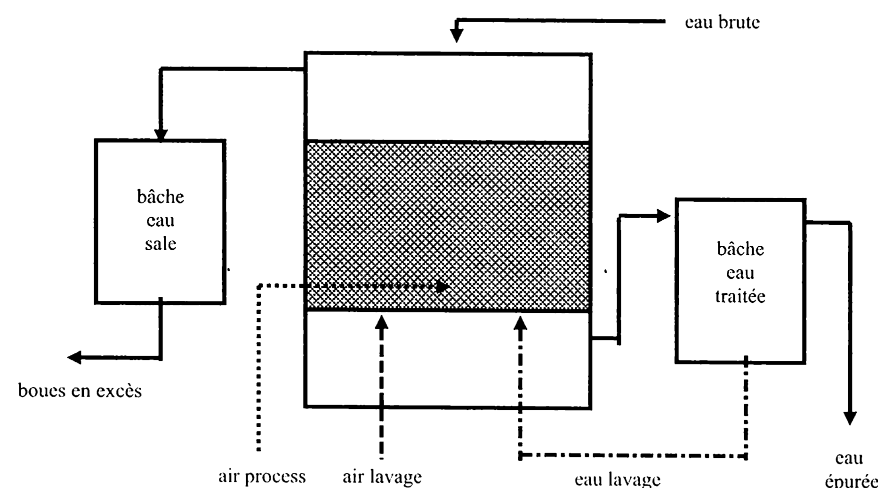


***Schéma 2**- Installation de lavage d'un biofiltre à flux descendant (type Biocarbone)*

L'eau de lavage provient du rejet de la station d'épuration. Etant donné les débits nécessaires, la mise en place d'une bâche d'eau propre de lavage est obligatoire. L'air de lavage est indépendant de celui du process.

Les lavages sont pénalisants pour l'épuration. Ils provoquent une brusque variation de charge hydraulique et organique sur les autres biofiltres. Il faut donc prévoir que le débit d'eau brute passe sur (n - 1) filtres. Le retour en tête des eaux de lavage se déroule au niveau du décanteur primaire. La charge hydraulique superficielle peut atteindre des valeurs de 15 à 40 $m.h^{-1}$. Pour éviter tout problème de décantation, une bâche d'eau sale de lavage s'impose. Une période de redémarrage du biofiltre est nécessaire. Celui-ci retrouve son rendement initial au bout de 5 minutes.

2- CRITERES DE DIMENSIONNEMENT

2.1- Notions de charge-Production de boues

La charge hydraulique correspond au débit admissible par m^2 de filtre et par heure. Elle est définie par le rapport $\frac{Q}{S}$. La fourchette la plus large possible, donnée par les constructeurs, se situe entre 4 et 10 $m.h^{-1}$. Cette dernière valeur est réservée aux effluents très dilués. En pratique, on conseille des valeurs comprises entre 2 à 4 $m.h^{-1}$.

La charge organique est le flux de pollution exprimé en DCO ou MES admis par m^3 de matériau filtrant et par jour. Dans le cas des biofiltres, on préfère utiliser la notion de charge volumique moyenne en $kg.m^{-3}.j^{-1}$. En général, la charge est 5 à 6 fois celle d'un bassin de boues activées. Les chiffres moyens sont de 3 à 8 kg de $DCO.m^{-3}.j^{-1}$ et de 1,7 kg de $MES.m^{-3}.j^{-1}$. Dans la configuration de biofiltres nitrifiants ou dénitrifiants, les spécificités de charge sont précisées au point 4.3.

La production de boues biologiques en excès a été évaluée dans deux cas différents. Si le biofiltre est employé en tant que traitement secondaire, les paramètres les plus importants sont les MES et la pollution carbonée évaluée en DCO soluble (DCO_s) car seule cette fraction est éliminée par les bactéries. En effet, les phénomènes d'hydrolyse sont très faibles du fait du temps de contact excessivement court.

La production de boues biologiques se quantifie en $kg.j^{-1}$ par l'expression :

$$P = 0{,}8 \text{ kg de } MES.j^{-1} + 0{,}2 \text{ kg de } DCO_S.j^{-1} + 0{,}2 \text{ kg d'}N_N.j^{-1}.$$

N_N représente la quantité d'azote à nitrifier. Cette quantité peut éventuellement être négligée si la fonction principale du biofiltre est d'éliminer la pollution carbonée.

2.2- Aération

L'air indispensable aux processus biochimiques de dégradation de la pollution par les bactéries épuratrices est dénommé air procédé ou air process. Sa répartition doit être uniforme à la base du massif filtrant. Elle est assurée soit par des diffuseurs à membranes moyennes bulles, soit par des manchettes. Ce réseau d'aération est réglable en hauteur dans la masse filtrante.

Ce système présente des déperditions importantes. En effet, seulement 10 % de l'air injecté se retrouvent sous l'état dissous disponible pour la biomasse. Au niveau biochimique, la respiration bactérienne en utilise 70 % et le reliquat permet l'assimilation de la pollution. Des études ont montré que les besoins en dioxygène étaient de 2,5 à 5 $kg.kg^{-1}$ DCO ce qui correspond de 9 à 18 Nm^3 d'air. En conséquence, l'apport doit être de 90 à 180 Nm^3. En général, il est nécessaire de disposer respectivement de 50 et 250 Nm^3 par kg de DCO et kg de NH_4^+.

Les besoins en air s'établissent en Nm^3 par jour ou par heure. Ils sont fonction de la pollution à traiter qui dépend de l'emplacement secondaire ou tertiaire du biofiltre. La consommation en O_2 est subordonnée à la répartition des gaz dans la masse filtrante, donc de sa hauteur.
Les besoins journaliers en Nm^3 par jour sont donnés par l'équation expérimentale :

$$\text{Besoins en } Nm^3.j^{-1} = \frac{1{,}5}{h - 0{,}3}(37{,}5\ DCO_S + 10\ DCO_P)$$

avec DCO_S : $DCO_{Soluble}$ éliminée en $kg.j^{-1}$.
h : hauteur du matériau en m.
$DCO_P = DCO_{Particulaire} = DCO_{Totale} - DCO_S$ en $kg.j^{-1}$.

D'autres constructeurs utilisent l'expression $Q_m = 0{,}85(35\ DCO + 13\ MES)$. Le débit d'air maximal est de $40 m^3.m^{-2}.h^{-1}$, limite de perçage du filtre et un minimum de 7 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ pour assurer une équirépartition dans la masse filtrante. Des formulations des besoins en air sont développées dans le chapitre ''Problèmes résolus'' (problème K).

La régulation de l'aération peut être réalisée à partir d'une horloge en fonction du flux polluant entrant. Une mesure en continu de la pollution DCO entrante est possible en utilisant les UV. Enfin, la connaissance du taux des ions ammonium en sortie est une possibilité.

Les paramètres de dimensionnement divergent selon la mission du biofiltre, mais également en fonction du sens de circulation de l'eau à traiter.

	Ascendant	Descendant
Air process		
Débit en $Nm^3.m^{-2}.h^{-1}$	15	25
Besoins en $Nm^3.kg^{-1}$ DCO	15 - 20	30
Besoins en kg $O_2.kg^{-1}$ DCO	6	9 - 10
Fonctionnement en Nm^3 air. kg^{-1} DCO éliminée	19	34,6
Fonctionnement en kg O_2 injecté. kg^{-1} DCO éliminée	5,7	10,4
Eau		
Charge hydraulique en $m^3.m^{-2}.h^{-1}$	2 - 5,5	1,4 - 2,8
Concentration limite entrante en $g.m^{-3}$	250 - 350	250 - 550

La charge hydraulique est élevée pour le sens ascendant car la surface de la cellule est plus faible. De plus, ce cas nécessite un traitement primaire physico-chimique poussé incorporant un microtamisage et une étape de coagulation-décantation. Au contraire, le sens descendant n'exige éventuellement qu'un traitement primaire simple.

Tableau 2- *Comparaison des différents paramètres en fonction du sens de circulation de l'eau.*

3- AVANTAGES-INCONVENIENTS

Le procédé boue activée est très efficace en terme de rendements épuratoires et de fiabilité. Il demande néanmoins un terrain d'une superficie suffisante. Une capacité épuratoire limitée à environ 1 $kg.m^{-3}.j^{-1}$en DBO_5, une concentration en boues maximale admissible de l'ordre de 6 $g.L^{-1}$ et des problèmes de décantabilité au niveau du clarificateur avec une possible sortie du lit de boue, sont quelques-uns des problèmes d'exploitation de ce type d'installation.

Les biofiltres sont des réacteurs uniques. Ils combinent à la fois le bioréacteur responsable de l'épuration et le clarificateur qui sépare la boue biologique de l'eau épurée. Ce dernier ouvrage disparaît et avec lui les problèmes de bulking ou de dénitrification sauvage.

Leur mise en régime demande en général 8 jours et le maintien de la biomasse est aisée car fixée, elle est peu sensible à la température. Des expériences menées au CANADA ont montré que l'ensemencement était réalisé en une semaine avec une eau entre 5 et 8°C. Ils sont très modulables et l'ajout d'un biofiltre ne pose pas de problèmes techniques, si l'espace est bien entendu suffisant.

La concentration des MES dans l'eau traitée est de l'ordre de 5 $mg.L^{-1}$ ce qui permet, lors d'une désinfection en aval, de traiter à un taux inférieur de 30 % par rapport à celui mis en place sur le rejet d'une boue activée.

Les charges hydrauliques élevées comprises entre 2 et 5 $m.h^{-1}$ sont à comparer à la valeur de 0,4 $m.h^{-1}$ appliquée au niveau des décanteurs secondaires. Le gain de place est immédiat. Pour un flux polluant de 100000 EH, une boue activée classique et des biofiltres demandent respectivement 8400 m^2 et 2850 m^2. La capacité épuratoire d'une boue activée est de l'ordre de 1 $kg.m^{-3}.j^{-1}$ pour la DBO_5. Celle d'un biofiltre est en moyenne comprise entre 3 et 4 $kg.m^{-3}.j^{-1}$.

La concentration de la pollution en entrée est limitée. Les maxima admissibles sont de 200 $mg.L^{-1}$ pour les MES et de 400 en ce qui concerne la DCO. Or, un effluent urbain moyen présente des taux de 300 et de 800 $mg.L^{-1}$ pour les mêmes paramètres. Un traitement primaire poussé s'impose. En général, il s'agit d'un tamisage et d'une coagulation-décantation. Il faut prêter attention au fait que la pollution entrante doit être suffisamment concentrée pour permettre le maintien de la biomasse. L'hydrolyse des MES est quasiment inexistante. On peut l'estimer à environ 14 %. Le court temps de séjour de l'effluent dans l'ouvrage ne permet que l'accomplissement des phénomènes de bioadsorption et d'assimilation. Les particules s'accumulent dans le biofiltre et rendent nécessaires des lavages journaliers. De plus, il peut y avoir un déficit en carbone organique pour le déroulement de la dénitrification.

Comparativement aux boues activées, le faible volume des biofiltres est incompatible avec un quelconque effet tampon. En conséquence, toute modification brutale de pH ou toute présence de toxiques peut mettre en péril la biomasse et la qualité de l'effluent traité.

Si la fraction particulaire de la pollution en sortie est très faible, sa partie soluble est en proportion élevée. La teneur en DCO_S est comprise entre 40 et 50 $mg.L^{-1}$, proche du talon dur ou réfractaire. Les rendements épuratoires sont bons mais inférieurs à ceux d'une boue activée dont l'exploitation est optimisée. On peut citer 83 % pour les MES, 65 % pour la DCO, 85 % pour la DBO_5, 30 % pour NKT et 48 % pour le phosphore.

Enfin, si les biofiltres s'imposent dans le cas de contraintes de site, l'investissement est lourd. Il faut compter environ 150 à 200 E par EH pour une boue activée et entre 1800 et 2300 E pour la même installation réalisée avec des biofiltres. Ces chiffres sont à considérer avec prudence car les constructeurs sont discrets sur ce sujet.

4. FILTRES ACTUELS

4.1- Filtres à matériau plus dense que l'eau

Dans ce paragraphe sont traités deux types de biofiltres de constructeurs différents.

Le premier est le Biocarbone construit par OTV et présente une filtration descendante (sens de circulation à contre-courant). Le matériau de remplissage est du biodagène de densité 1,6 et de surface spécifique comprise entre 800 et 1200 $m^2.m^{-3}$. La granulométrie dépend de la fonction du biofiltre. Elle est comprise entre 2 et 5 mm pour un biofiltre dédié à la nitrification tertiaire et de 3 à 6 mm pour un Biocarbone prévu pour une élimination de la pollution carbonée ou pour favoriser une dénitrification. Il existe également du biodagène V de même granulométrie mais plus dense de 10 % que le biodagène 2-5. La hauteur de matériau est en général de 2 m. L'aération par oxytubes est placé à 30 cm au dessus du radier et est pulsée pour éviter toute embolie gazeuse du filtre. La taille des filtres disponibles varie de 6 à 84 m^2. Les charges appliquées sont de l'ordre de 5,5 à 5,8 kg $DCO.m^{-3}.j^{-1}$. Les rendements épuratoires varient selon l'eau à traiter. Sur l'eau urbaine, on atteint 95 % pour la DBO_5, 87 % pour la DCO et 85 % en ce qui concerne les MES.

La société ONDEO présente le Biofor (biological filtration oxygenated reactor) qui possède les mêmes domaines d'application que le Biocarbone mais dont le flux est ascendant ou à co-courant. La biolite, argile expansée, est le matériau de filtration sur une hauteur de 3 m. Sa granulométrie est comprise entre 2,5 et 2,9 pour la biolite 2,3 et entre 3,2 et 3,8 mm pour la biolite 3,5. Sa surface développée atteint 500 à 2000 $m^2.m^{-3}$. L'équirépartition des fluides nécessite 55 buselures par m^2. L'aération est assurée par des diffuseurs oxyazur. Selon la fonction du Biofor, l'apport d'air varie de 4 à 15 $Nm^3.m^{-2}$ de réacteur et par heure. L'énergie à mettre en œuvre tient compte à la fois de l'épuration à réaliser et du lavage. On peut l'évaluer à 0,75 $kWh.kg^{-1}$ DBO_5 pour la consommation de la pollution augmenté de 0,1 $kWh.kg^{-1}$ DBO_5 dédié au lavage. La capacité de stockage des MES est comprise entre 1,5 et 5 $kg.m^{-3}$ de biolite ce qui permet une rétention intéressante afin de réduire la fréquence de lavage. La fourchette des charges volumiques se situe de 2 à 6 kg $DBO_5.m^{-3}.j^{-1}$. Les rendements épuratoires sont comparables à ceux du Biocarbone.

Le contrôle de ces filtres est comparable. Il s'agit de vérifier le process par des bilans entrée-sortie et de calculer les charges appliquées et éliminées. La hauteur du matériau, le colmatage des rampes d'air, la perte de charge filtre propre et le profil de MES à chaque cycle de lavage font également partie des consignes d'exploitation. Ce dernier paramètre permet de connaître la concentration des eaux de lavage en fonction du temps. Le maximum doit être atteint au bout de 10 minutes. Tout décalage de ce point vers la droite (20 min par exemple) signifie une accumulation de MES non nettoyée et sortant bien plus tard. Un profil présentant un plateau est significatif d'un colmatage dû aux graisses. En cas de colmatage par un excès de biomasse, un nettoyage à la soude est préconisé.

4.2. Filtres à matériau moins dense que l'eau

Le biofiltre le plus répandu est le Biostyr d'OTV mais on peut noter l'existence du BAF de la STEREAU.

La société STEREAU a mis au point un biofiltre à flux descendant dénommé BAF soit Biological Aerated Filter. Il est utilisé pour le traitement secondaire et pour la nitrification tertiaire. Le matériau est relativement ''exotique''. Il s'agit de la pouzzolane de Volvic de granulométrie comprise entre 3 et 6 mm, de densité de l'ordre de 0,9 $kg.L^{-1}$ riche en oxydes de fer qui facilite la fixation du biofilm. Les charges volumiques de 5 à 10 kg $DCO.m^{-3}.j^{-1}$ et de l'ordre de 0,55 kg $NH_4^+.m^{-3}.j^{-1}$ permettent le dimensionnement des ouvrages. Les rendements d'épuration sont comparables à ses ''frères'' (Biocarbone ; Biofor), soit de 85 à 95 %.

En ce qui concerne le Biostyr, dédié à l'élimination de la pollution azotée, le support bactérien est constitué de billes de polystyrène expansé de 3 mm de diamètre, d'un CU de 1,25, sur une hauteur de 3 m et de densité inférieure à l'eau. Il est donc flottant. La filtration est ascendante au travers de la masse filtrante. L'eau traitée est récupérée en haut du filtre par des buselures fixées dans un plancher maintenant en place le matériau. Le sens de circulation est à co-courant. Le décolmatage s'effectue à contre-courant à flux descendant avec de l'eau épurée lors d'une chasse gravitaire. Comme sur le Biocarbone, les crépines sont au contact avec l'eau épurée ce qui exclue tout problème de colmatage. La hauteur de la rampe d'aération constituée de crépines est réglable afin de ménager une zone d'anoxie plus ou moins importante.

L'élimination de la pollution azotée se répartit entre le processus de nitrification/dénitrification, l'assimilation bactérienne et la perte de matériau lors des phases de lavage respectivement à hauteur de 77 %, 16 % et 7 %. En mode nitrification, le dimensionnement est basé sur l'élimination théorique de 0,7 kg NH_4^+ par m^3 de matériau aéré par jour.

D'excellents rendements de nitrification et de dénitrification et les simplifications technologiques concernant les moyens de lavage constituent les avantages du Biostyr par rapport aux autres biofiltres. Le principal problème est l'expansion du matériau lors du lavage. La perte de billes est de l'ordre de 1 à 2 % par an.

En exploitation, les consignes consistent à vérifier la perte de charge filtre propre, l'expansion du matériau lors du lavage, le niveau de colmatage en filtration et le colmatage des rampes d'air.

La mise en place des billes de polystyrène est dangereuse. En effet, ce matériau relargue du pentane qui est un gaz explosif.

4.3- Intégration dans les filières

Etant donné leur sensibilité au colmatage, le traitement en amont des biofiltres doit être poussé. Les prétraitements doivent comporter dégrillage, dessablage, dégraissage et éventuellement un tamisage à 500 µm. Une étape de coagulation-décantation est obligatoire. Elle a pour but de réduire la pollution à l'entrée du biofiltre. En effet, les concentrations ne doivent pas dépasser 200 $mg.L^{-1}$ pour les MES, 400 $mg.L^{-1}$ pour la DCO et 50 $mg.L^{-1}$ en NTK. Les valeurs de ces paramètres d'une eau résiduaire urbaine classique excèdent ces limites.

Le traitement secondaire a pour but principal d'abattre la pollution carbonée et d'assurer en partie la nitrification. Les caractéristiques des biofiltres Biocarbone et Biofor leur permettent d'atteindre cet objectif. Le respect des charges hydraulique et organique volumique est absolu. Le débit à traiter doit être distribué sur (n - 1) filtres, car le lavage de chacun d'entre eux est journalier. Le nombre optimal de biofiltres est compris entre 4 et 10.

	DCO		DBO_5		MES	
Effluent entrant en $mg.L^{-1}$	500		300		100	
Effluent sortant en $mg.L^{-1}$	50(1)	75(2)	10(1)	20(2)	< 10(1)	20(2)
Rendement en %	90	85	97	93	> 90	80

(1) et (2) indiquent respectivement une charge de 5 et 10 kg DCO par m^3 et par jour.

***Tableau 3**- Rendements moyens des biofiltres vis à vis de la pollution carbonée.*

Les biofiltres peuvent assurer, dans certaines conditions et moyennant des modifications, la nitrification et la dénitrification. Dans un premier temps, les constructeurs ont mis en oeuvre les mêmes biofiltres déjà utilisés pour le traitement du carbone.

Dans le cas de la nitrification secondaire, les charges volumiques organiques maximales sont de 0,45 $kg.m^{-3}.j^{-1}$ pour NKT et de 4,5 $kg.m^{-3}.j^{-1}$ pour la DCO.

Une étude a permis d'optimiser les conditions d'exploitation d'un Biofor ayant pour mission une nitrification tertiaire. Une charge hydraulique de l'ordre de 10 $m.h^{-1}$, une charge volumique organique de 1,5 $kg.m^{-3}.j^{-1}$ pour $N\text{-}NH_4^+$ et un débit d'air de 100 $Nm^3.kg^{-1}N$ éliminés sont les paramètres moyens à respecter. Les rendements éliminatoires sont alors ceux énoncés ci-après.

	MES	DBO_5	DCO	$N\text{-}NH_4^+$	NTK
Effluent entrant en $mg.L^{-1}$	30	27	84	23,4	26,9
Effluent sortant en $mg.L^{-1}$	16	14	51	< 4	5,8
Rendements en %	47	48	39	83	78

***Tableau 4**- Bilan d'un biofiltre Biofor en nitrification tertiaire.*

Le biofiltre Biofor se distingue par des appellations différentes suivant son rôle dédié au sein d'une filière de traitement.

Biofor Plus C	Elimination DCO/DBO_5	**Biofor Plus Pré-DN**	Dénitrification en tête sans ajout de carbone organique
Biofor Plus N	Nitrification	**Biofor Plus DN**	Dénitrification finale avec apport de carbone organique
Biofor Plus C-N	Elimination DCO/DBO_5 + Nitrification		

***Tableau 5**- Différentes dénominations du biofiltre Biofor*

La configuration nitrification-dénitrification nécessite deux ouvrages. Le premier est en anoxie et reçoit l'eau issue du traitement primaire. Le second est aéré. L'eau traitée recircule vers le biofiltre n°1. La nitrification a lieu dans l'ouvrage aéré. La recirculation permet d'amener les nitrates à éliminer dans le premier ouvrage. Les conditions d'anoxie et l'apport d'eau décantée contenant du carbone organique, favorisent le développement d'une biomasse dénitrifiante.

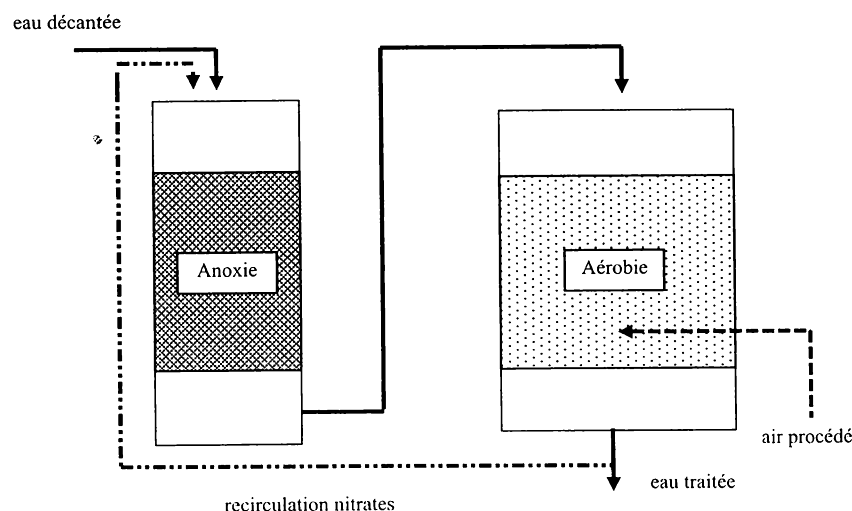


Figure 3- Configuration nitrification-dénitrification.

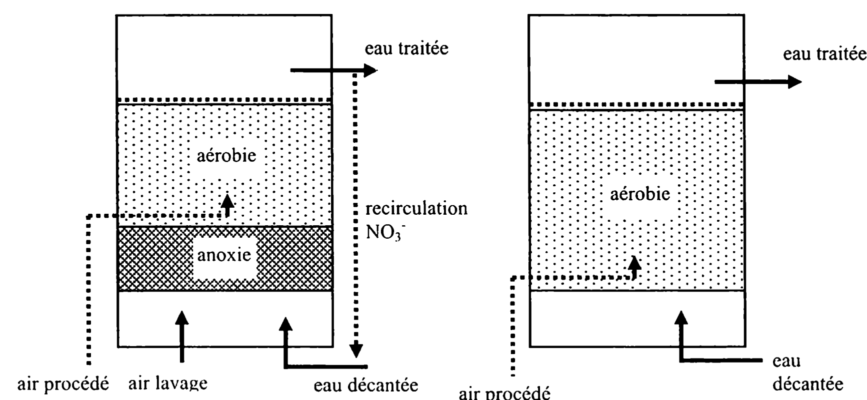
	Charge volumique en kg $NKT.m^{-3}.j^{-1}$	Charge hydraulique en $m.h^{-1}$	Besoins d'air en Nm^3	Débit d'air en $m.h^{-1}$
Filtre anoxie	0,6	10-12	-	-
Filtre aéré	0,6	5-7	200-250	20

Tableau 6- Caractéristiques de la configuration nitrification-dénitrification.

Le taux de recirculation est 3 à 4 fois le débit d'entrée sur le premier filtre. L'obtention d'une concentration de 10 $mg.L^{-1}$ $N - NO_3^-$ nécessite l'ajout de carbone organique (éthanol, acide acétique) au niveau de l'ouvrage 1. Une déphosphatation physico-chimique est envisageable. Le respect de la norme PT1, c'est à dire une concentration de 2 $mg.L^{-1}$ en phosphore total, est possible. L'injection de réactif se réalise en amont de la cellule nitrifiante ou dénitrifiante. Le coagulant conseillé est le chlorure ferrique à utiliser suivant le rapport Fe/P égal à 2.

Les constructeurs ont ensuite proposé des filtres exclusivement destinés au traitement de l'azote. Le biofiltre Biostyr mis au point par OTV est l'exemple type. Les caractéristiques de ce biofiltre sont données au point 4.2. L'originalité supplémentaire est le réglage de la hauteur de la rampe d'aération qui autorise la cohabitation d'une zone aérobie et une autre anoxie au sein du même filtre. Ses domaines d'application sont la nitrification-dénitrification secondaire et la nitrification tertiaire. En mode nitrification - dénitrification, le rendement obtenu est optimal si le rapport $\frac{DCO_{Soluble}}{NO_3^-}$ est de l'ordre de 8 et si le taux de recirculation des nitrates est d'au moins de 2. Le temps de séjour de l'effluent est compris dans la fourchette de 20 à 45 minutes. En mode nitrification, le dimensionnement est basé sur l'élimination théorique de 0,7 kg NH_4^+ par m^3 de matériau aéré par jour. Dans cette configuration, la concentration en DCO de l'effluent à traiter est limitée pour éviter un développement important d'une biomasse hétérotrophe. Les besoins en dioxygène sont élev-

-és. L'aération assurée par des crépines doit être dimensionnée pour permettre un apport de 70 Nm^3 $air.kg^{-1}$ NKT soit 100 Nm^3 $air.kg^{-1}$ NH_4^+.



Configuration nitrification-dénitrification *Configuration nitrification III^AIRE*

***Schéma 4**- Configurations possibles du Biostyr.*

	Charge volumique en kg $NTK.m^{-3}.j^{-1}$	Charge hydraulique en $m.h^{-1}$	Besoins en air en Nm^3	Charge DCO en $kg.m^{-3}.j^{-1}$
Nitrification Dénitrification II^aire	1	5	75 à 100	5
Nitrification III^aire	1,7	8-13	100 à 125	9

Tableau 7- Critères de dimensionnement du Biostyr.

	MES	DBO_5	DCO	$N\text{-}NH_4^+$	NTK
Effluent entrant en $mg.L^{-1}$	30	20	77	22,6	26,5
Effluent sortant en $mg.L^{-1}$	9	6	35	< 2	< 5
Rendements	70	54,5	70	91,1	81,1

Tableau 8- Rendements épuratoires du Biostyr en nitrification III^aire.

La nitrification est efficace car les rendements d'élimination des paramètres NTK et $N - NH_4^+$ sont élevés. La pollution carbonée est également fortement réduite.

Tous les types de filières existent. On note l'existence de filières mixtes composées d'une association de traitements classiques tels que boues activées déclinées en zone anoxie ou anaérobie en tête ou non avec des biofiltres en tête ou en fin de file eau. Depuis une vingtaine d'années, des installations sont formées exclusivement de biofiltres. Chacun d'entre eux a une fonction précise. En conséquence, le dimensionnement en terme de vitesse et de charge volumique doit respecter ce principe de biofiltre dédié à un rôle spécifique. Il est à noter qu'une file eau biofiltres reproduit la file type boues activées ou lit bactérien. Une filière eau de type biofiltres composée d'une suite d'ouvrages de type dénitrifiant puis carbone et enfin nitrifiant est l'équivalent d'une installation boues activées avec bassin d'anoxie puis bassin aéré. Dans les deux cas, une recirculation nitrate existe.

5. FILTRES DU FUTUR

5.1- Filtre B2A

Le procédé B2A, de la société OTV, consiste en une filtration ascendante de l'eau brute dégrillée à travers différentes couches de matériau à granulométrie décroissante. Ce principe de multicouches permet de réaliser trois traitements épuratoires en un seul ouvrage :
- rétention des MES grâce aux matériaux de forte granulométrie.
- élimination des pollutions carbonées et azotées par les bactéries fixées.
- rétention des MES issues de la biodégradation par les matériaux de faible granulométrie.

L'air peut être insufflé à différents niveaux. En conséquence, une zone anoxie en tête est possible. La nitrification et la dénitrification sont alors assurées au sein de l'ouvrage. Une recirculation de l'eau traitée a un taux r de l'ordre de 1 à 2 à partir d'une bâche de stockage est à prévoir pour optimiser la dénitrification.

Les matériaux de filtration sont dans l'ordre, du bas vers le haut :
- galets de 20-40 mm sur une hauteur de 0,2 m.
- gravier de 6-10 mm sur une hauteur de 0,5 m.
- sable de 2,5-5 mm sur une hauteur de 1 m.
- pouzzolane de 1-2 mm sur une hauteur de 1 m.

Il n'existe pas de crépines et les matériaux sont maintenus par un caillebotis perforé. Dès lors, l'avantage énorme de cette disposition est l'absence totale de colmatage. Tout traitement primaire poussé (tamisage, décantation) est inutile.

Une unité de 3000 EH est en fonctionnement à Gratentour près de Toulouse depuis 1992. Les charges volumiques sont de l'ordre de 6 kg DCO.$m^{-3}.j^{-1}$ et de 1,5 kg.$m^{-3}.j^{-1}$ pour le paramètre N. La charge hydraulique est comprise entre 3 et 5 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$. Cette unité, dimensionnée pour 3000 EH, ne présente qu'une surface au sol de 20 m^2, ce qui est remarquable. Les performances d'épuration sont en concordance avec les exigences épuratoires prévues par l'arrêté du 22/12/1994.

5.2 - Biolift

Il s'agit d'un réacteur à lit fluidisé. Le matériau support (microsable de diamètre 350 µm) est maintenu en suspension par une vitesse ascendante constante de l'eau. Cette fluidisation est assurée par un dispositif de type air lift qui assure également en partie l'apport en O_2. Il est à noter que le matériau ne représente qu'environ 15 à 20 % du volume du réacteur. Les prétraitement et décantation primaire sont indispensables.

Ce procédé est réservé aux stations moyenne charge en cours de réhabilitation et plus particulièrement au traitement de l'azote. Le taux d'élimination de l'espèce $N-NH_4^+$ est de l'ordre de 3,5 à 4,5 kg.$m^{-3}.j^{-1}$. Le temps de séjour est de l'ordre d'une heure pour assurer la nitrification. L'avantage de ce système réside dans sa surface réduite. En effet, une surface de 40 m^2 pour un diamètre de 4 m et une hauteur de 10 m correspond à une unité de 10000 EH. Ce système s'insère entre le bassin aéré et le clarificateur en prévoyant une recirculation en sortie du Biolift vers l'entrée du bassin aéré pour assurer la dénitrification.

EXERCICES

2.1 Un effluent arrive sur une station avec un débit de 2500 $m^3.h^{-1}$. On décide de mettre en place des biofiltres.

- Calculer le nombre d'ouvrages à installer.

Données : - vitesse filtration = 5 $m.h^{-1}$ - surface unitaire 50 m^2

Calcul du débit de pointe

On a $Q_P = C_P Q_m$ avec $C_P = 1,5 + \frac{2,5}{\sqrt{Q_m}}$ avec Qm = débit moyen en $L.s^{-1}$

On a donc $C_P = 1,5 + \frac{2,5}{\sqrt{694,44}} = 1,595$ donc Qp = 1,595 x 2500 = 3987 $m^3.h^{-1}$

Surface totale de filtration

On a $V = \frac{Q_P}{S}$ donc $S = \frac{Q_P}{V} = \frac{3987}{5} = 797,4\ m^2$

Le nombre de filtres est égal à $\frac{\text{surface totale}}{\text{surface unitaire}} = \frac{797,4}{50} = 16$ filtres

Il faudra mettre en place *17 biofiltres*. En effet, le débit doit pouvoir se répartir sur (n-1) ouvrages pour tenir compte des périodes de lavage.

2.2 Un biofiltre fonctionne selon les paramètres suivants :
- Q_{EB} = 100 $m^3.h^{-1}$ - vitesse de filtration = 4 $m.h^{-1}$ - temps de contact = 45 min

- Calculer la surface de l'ouvrage.
- Calculer la hauteur nécessaire de matériau.

Calcul de la surface

On a $V = \frac{Q_P}{S}$ donc $S = \frac{Q_P}{V} = \frac{197,5}{4} = 49,3\ m^2$ soit une surface de 50 m^2

Calcul de la hauteur

On a temps de séjour $= \frac{\text{volume}}{Q_m} = \frac{h \times S}{Q_m}$ donc $h = \frac{tps \times Q_m}{S} = \frac{0,75 \times 100}{50} = 1,5\ m$

2.3 La dépollution sur un biofiltre est quantifiée par les rendements suivants :

	MES	DCO	DBO_5	NKT
Teneur de l'eau décantée	180	350	140	70
Rendement en %	78	40	68	12

Les faibles rendements de dépollution des matières carbonées montrent une insuffisance de l'oxygénation dont l'apport est fixé à 60 kg $O_2.h^{-1}$.

- Calculer le débit horaire d'air nécessaire à une épuration correcte.
- Calculer la quantité d'O_2 alors apportée.

Données : - hauteur de matériau = 2 m - $Q_{EB} = 125\ m^3.h^{-1}$
- $DCO_S = 0,4\ DCO_T$ - FCG = 0,5

Calcul du débit d'air

Par définition, les besoins en air en $Nm^3.j^{-1}$ sont quantifiés par $\frac{1,5}{(h-0,3)}\left[37,5\ DCO_S + 10\ DCO_P\right]$

avec $DCO_S = [DCO_T] \times 0,4 \times Q_{EB} \times 24$ et $DCO_P = [DCO_T] \times 0,6 \times Q_{EB} \times 24$

donc $$\text{besoins} = \frac{1,5}{(2-0,3)}[37,5(0,35x0,4x125x24) + 10(0,6x0,35x125x24)] = 19456\ Nm^3.j^{-1}$$

Les besoins horaires sont $\frac{19456}{24} = 810,7\ Nm^3.h^{-1}$

Calcul de l'apport en O_2

1 m3 d'air apporte $$\frac{\text{pourcentage } O_2 \text{ air x volume air}}{\text{volume molaire } O_2} \text{x} MM\,O_2 = \frac{0,2 \times 1000}{22,4} \text{x}32 = 285,7\ g\,O_2$$

Apport horaire réel en $O_2 = Q_{AIR} \times 0,285 \times FCG = 810,7 \times 0,2857 \times 0,5 = 115,82\ kg.h^{-1}$

Les apports en air peuvent être également calculés à partir des vitesses air en fonction de la concentration en DBO_5 ou NKT, de la vitesse hydraulique de filtration et du taux de transfert de l'O_2.

2.4 Un bilan d'un biofiltre donne les résultats suivants :

	MES	DBO_5	DCO	NTK	$N-NO_3^-$	Q
Eau à traiter	150	125	300	80	0	75
Eau traitée	20	25	122	60	15	75

Les concentrations sont données en $mg.L^{-1}$ et les débits en $m^3.h^{-1}$.

- Calculer la production de boues biologiques dans le cas du traitement du seul carbone, puis du carbone et de l'azote.

La production de boues se quantifie par $P = 0,8 \text{ flux MES} + 0,2 \text{ flux } DCO_S + 0,2 \text{ flux } N_N$

Cas du traitement de la seule pollution carbonée

- $0,8 \text{ flux MES} = 0,8 \times [MES]_{EB} \times Q \times 24 = 0,8 \times 0,15 \times 75 \times 24 = 216\ kg.j^{-1}$ de MS.
- $0,2 \text{ flux } DCO_S = 0,2 \times [DCO_S] \times Q \times 24 = 0,2 \times 0,3 \times 0,4 \times 75 \times 24 = 43,2\ kg.j^{-1}$ de MS.

La production de boues correspondante à l'élimination de la seule pollution carbonée est donc égale à 259,2 $kg.j^{-1}$. Cette masse est issue de la croissance de la biomasse hétérotrophe.

Cas du traitement des pollutions carbonées et azotées

Le flux N_N (azote à nitrifier) est égal à flux NK_{EB} - flux Nassimilé - flux NK_{ET}
- flux $NK_{EB} = [NK]_{EB} \times Q \times 24 = 0,08 \times 75 \times 24 = 144\ kg.j^{-1}$
- flux Nassimilé = 5 % DBO_5 éliminée = $0,05 \times 0,1 \times 75 \times 24 = 9\ kg.j^{-1}$
- flux $NK_{ET} = [NK]_{ET} \times Q \times 24 = 0,06 \times 75 \times 24 = 108\ kg.j^{-1}$

Le flux d'azote à nitrifier N_N est égal à 144 - 9 - 108 = 27 $kg.j^{-1}$

La production de boues associée est donc 0,2 flux $N_N = 0,2 \times 27 = 5,4\ kg.j^{-1}$ de MS et correspond à la biomasse autotrophe.

La production totale de boues biologiques exprimée en MS est de (259,2 + 5,4) = 264,6 $kg.j^{-1}$.

2.5 Soit un effluent tamisé dont les principaux paramètres sont les suivants :

MES	DCO	DBO_5	NKT	$N-NO_3^-$	Q
30	100	46	50	2	100

Les concentrations sont données en $mg.L^{-1}$ et le débit en $m^3.h^{-1}$.

- Proposer et dimensionner une filière biofiltre de configuration nitrification-dénitrification apte à épurer cet effluent.

Données : - vitesse sur filtre anoxie = 10 $m.h^{-1}$ - hauteur matériau = 2,5 m
- vitesse sur filtre aérobie = 6 $m.h^{-1}$ - Q recirculation = 3 Q_{EB}

Cas du filtre anoxie

- Calcul de la surface S

On a $V = \frac{Q_T}{S} = \frac{Q_{EB} + Q_{recirculation}}{S}$ donc on a $S = \frac{4\,Q_{EB}}{V} = \frac{4 \times 100}{10} = 40\ m^2$

On en déduit que le volume est le produit h x S, soit 2,5 x 40 = 100 m^3

- Calcul du temps de séjour

On a temps de séjour eau brute = $\frac{\text{volume}}{Q_{EB}} = \frac{100}{100} = 1$ heure

Cas du filtre aéré

- Calcul de la surface

De la même façon que le filtre aéré, on trouve une surface de $\frac{4\,Q_{EB}}{V} = \frac{4 \times 100}{6} = 66{,}7$ soit 67 m^2

Soit un volume de 67 x 2,5 = 167,5 soit 168 m^3.

- Calcul du temps de séjour

On a temps de séjour eau brute = $\frac{\text{volume}}{Q_{EB}} = \frac{168}{100} = 1$ heure 41 minutes.

- Calcul de la charge NKT

On a flux NKT =[NKT] x Q x 24 = 0,05 x 100 x 24 = 120 $kg.j^{-1}$

Donc la charge massique en NKT = $\frac{\text{flux NKT}}{\text{volume}} = \frac{120}{168} = 0{,}71$ kg $NKT.m^{-3}.j^{-1}$

La charge massique en DCO est égale à $\frac{\text{flux DCO}}{\text{volume}} = \frac{[DCO]Q_{EB}\,24}{\text{volume}} = \frac{240}{168} = 1{,}43$ kg $DCO.m^{-3}.j^{-1}$

La charge en NKT est un peu élevée (limite de 0,6 kg $NKT.m^{-3}.j^{-1}$) pour un procédé d'épuration par biofiltre.

Chapitre III

LES SOUS-PRODUITS DE L'EPURATION

Tout procédé de traitement des eaux forme des déchets dénommés sous-produits. Il s'agit des refus de dégrillage, du sable, des graisses et des boues. Ces déchets, exception faite des boues biologiques, sont issus des ouvrages de prétraitement ou du curage des réseaux. Leur production est directement liée au bon fonctionnement des stations d'épuration. Ils représentent une pollution importante. Cet état de fait a été pris en compte dans les nouvelles dispositions législatives.

1 - LEGISLATION

L'article 35 de la loi 92.3 précise que les communes doivent prendre en charge les dépenses afférentes à l'élimination des boues. L'exploitant a obligation de préciser la filière de traitement choisie pour tous les sous-produits dans la demande d'autorisation de rejet. En cas d'omission, le préfet et les services compétents, peuvent refuser l'arrêté de rejet. De plus, l'exploitant doit pouvoir justifier à tout moment les quantité et qualité des boues produites (art.5 A 22/12/94).

Actuellement, les centres de stockage des déchets ultimes (CSDU) de classe 2 acceptent ces sous-produits. Il est à noter qu'il existe 3 types de CSDU. Ces centres de classe 1, 2 et 3 accueillent respectivement des déchets industriels dangereux, des déchets ménagers et assimilés et des déchets dits inertes. Les sous-produits de l'épuration sont en général considérés comme déchets ménagers et assimilés. Conformément aux dispositions de la circulaire du 11/3/87, leur teneur en eau doit être inférieure à 70 % dont moins de 30% d'eau libre par rapport à la masse totale des déchets. La loi du 13/7/92 instaure de nouvelles orientations en matière de décharge. L'article 2.1 précise qu'à compter du 1/7/2002, seuls les déchets ultimes pourront être accueillis. Il s'agit de résidus qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par la réduction de leur caractère polluant ou dangereux. Le recours aux CSDU est encore possible jusqu'en 2015.

Tous les traitements mis en œuvre doivent permettre de transformer ces sous-produits en déchets conformes à la législation en vigueur.

2 - REFUS DE DEGRILLAGE

2.1 - Nature

Les refus de dégrillage sont constitués de l'ensemble des matières retenues par le dégrilleur placé en tête de station. On peut y assimiler les refus de tamisage bien qu'il existe quelques différences. Les végétaux, papiers, cartons, textiles, plastiques, bois et boîtes de conserve constituent le gros des refus de dégrillage.

La loi de 1975 donne comme déchet la définition suivante : ''Tout résidu d'un processus de production de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.'' L'article L541-1 du code de l'environnement définit les refus de dégrillage comme déchets ménagers ou assimilés (ordures ménagères).

La quantité de ces déchets évaluée en $L.EH^{-1}.an^{-1}$ ainsi que l'ensemble des paramètres les caractérisant varie énormément avec le type de traitement mis en place. Le tableau 1 donne l'ensemble de ces variations.

Teneur en matières organiques	- 75 à 95 %
Densité	- 0,96 après égouttage avec siccité = 20 % - 0,92 après égouttage avec siccité = 40 %
Siccité	- 20 % ➔ égoutté non compacté - 30 à 35 % ➔ compacté à la vis - 30 à 35 % ➔ compacté piston
Facteur de réduction	- 2 pour compacteur à vis - 2,5 pour compacteur à piston
Quantité de refus en $L.EH^{-1}.an^{-1}$	- Absence compactage = 3,5 - Compactage à vis = 2,32 - Compactage à piston = 1,8

***Tableau 1**- Caractéristiques des refus de dégrillage en fonction du traitement*

On constate que les valeurs de siccité sont directement liées avec la technologie de traitement. Le volume de déchets est réduit de 50 à 80 % par compression. L'évacuation est diminuée d'autant en passant de 3 à 4 bennes à 1 par semaine ce qui entraîne des économies d'exploitation importantes.

La quantité de déchets varie avec la longueur du réseau. En effet, si le réseau présente une certaine longueur, une partie des déchets se dépose à son niveau mais également aux postes de relèvement) et est perdue lors des curages. De plus, la distance de transfert au collecteur participe à la dilacération mécanique ou biologique du déchet, en l'occurrence la taille de celui-ci diminue.

Type de dégrilleur	Masse déchets en $kg.EH^{-1}.an^{-1}$	Volume déchets en litres
·Sans compacteur (17 % siccité)	2,24 (0,36 – 6,29)	2,33
Avec compacteur à vis (37 % siccité)	1,03 (037 – 1,85)	1,12
Avec compacteur à piston (45 % siccité)	0,91 (0,52 – 1,37)	0,99

***Tableau 2**- Variation de la masse de déchets en fonction du traitement*

Il est à noter que le volume des refus de dégrillage augmente avec le développement du tamisage fin en tête de station prétraitement indispensable au bon fonctionnement et à la protection des nouveaux procédés d'épuration en particulier membranaires.

2.2- Devenir

Les refus de dégrillage sont assimilables aux ordures ménagères. Dès lors, l'incinération mixte doit être la seule solution. Ces déchets sont égouttés, essorés puis compactés pour être ensuite incinérés à 800°C pour éviter tout dégagement d'odeurs. Sur une STEP, leur stockage de longue durée doit être évité car ils sont générateurs de nuisances olfactives très fortes car très putrescibles.

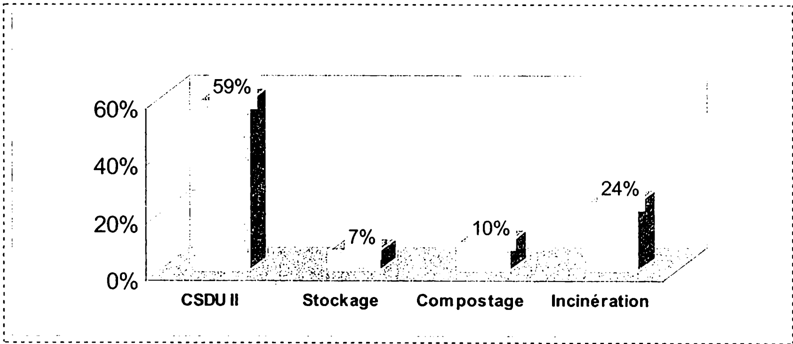


***Figure 1**- Devenir des refus de dégrillage en France*

On note que le dépôt en CDSU de classe II est largement majoritaire.

3 - LES SABLES

3.1 - Caractérisation

La particule de sable, au sens propre, est un matériau composé d'un noyau minéral revêtu d'une gangue organique riche en micropolluants, tels que hydrocarbures et métaux lourds. La partie centrale provient de la dégradation de la chaussée, des trottoirs et des chantiers urbains.

Le terme sable recouvre en fait une multitude de composés très hétéroclites. On y retrouve des noyaux et des pépins de fruits, des matières plastiques, des boulettes d'alumini -um, des cailloux, des filtres de cigarettes, des boules graisseuses, des débris végétaux, le tout à hauteur de 40 % du total du déchet dit sable. La production est de 2 à 17 litres par habitant et par an. Elle est très disparate car elle dépend du type de réseau. Le ratio moyen est de 10 $L.hb^{-1}.an^{-1}$, soit 18 kg pour un total d'un million de tonnes pour le territoire français. Le ratio précèdent correspond à 1,1 kg $MS.EH^{-1}.an^{-1}$ soit 3 g $MS.EH^{-1}.j^{-1}$. Le rapport $\frac{\text{temps de pluie}}{\text{temps sec}}$ est de 1,73 à 2,26.

La composition chimique moyenne des sables est très difficile à établir étant donné leur hétérogénéité. La siccité varie de 7 à 86 %. Les composés issus des réseaux présentent un taux de matières organiques de l'ordre de 6 % et ceux provenant des stations d'épuration 68 %. La teneur en matières fertilisantes, mesurées en NTK, sont faibles à hauteur de 3 à 26 g d'N par kg de MS. Le sable est un substrat carencé en azote, il n'est pas

valorisable en agriculture. Les valeurs en hydrocarbures peuvent être très élevées. Elles atteignent 15,7 g par kg de MS. Des métaux lourds tels que plomb, zinc et cadmium, existent si le sable est issu de réseaux pluviaux. On note la présence d'amiante provenant des plaquettes de frein des automobiles.

	Egouttage		
	Naturel	**Classificateur**	**Laveur récent**
Variation siccité	34 à 56 %	34 à 80 %	85 à 95 %
Moyenne siccité	45 %	58 %	90,5 %
Variation matières organiques	16 à 95 %	33,5 à 84 %	0,7 à 5 %
Moyenne matières organiques	NS	57 %	2,6%

NS : Non significatif

Tableau 3*-Performances égouttage et lavage des sables*

Les particules dénommées sable présentent de grandes disparités de concentration en éléments polluants ce qui implique un traitement complexe.

3.2 - Filière de traitement

La philosophie du traitement repose sur l'augmentation de la siccité et la diminution de la teneur en matières organiques, afin que le sable réponde à la définition de déchet ultime. Les nouvelles technologies font appel à un ensemble de traitement comprenant : le criblage, l'hydrocyclonage et la centrifugation.

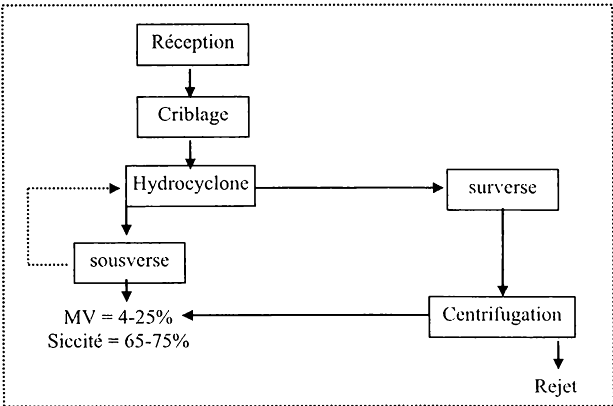


Figure 2*- Philosophie du traitement des sables.*

La première étape permet l'élimination des déchets grossiers qui ne sont pas réellement des sables. Elle nécessite de l'eau de lavage. Les particules de diamètre supérieur à 5 µm et de densité égale à 0,6, sont éliminées. L'hydrocyclonage, réutilisant l'eau du criblage, fait disparaître la gangue organique par attrition. La séparation densimétrique est obtenue par centrifugation. Les matières organiques sont évacuées en surverse et la fraction minérale en sousverse. La surverse est traitée par floculation. La dernière étape l'essorage. Cette technique utilise les classificateurs à vis, à palettes ou par bandes essoreuses vibrantes. Il est donc proche des exigences demandées au déchet ultime. Sa réutilisation comme matériaux de travaux publics est possible dans certains cas. Ce type de traitement est illustré par le procédé Arenis d'ONDEO qui consiste en un traitement centralisé des matières de curage produisant un sable facilement recyclable.

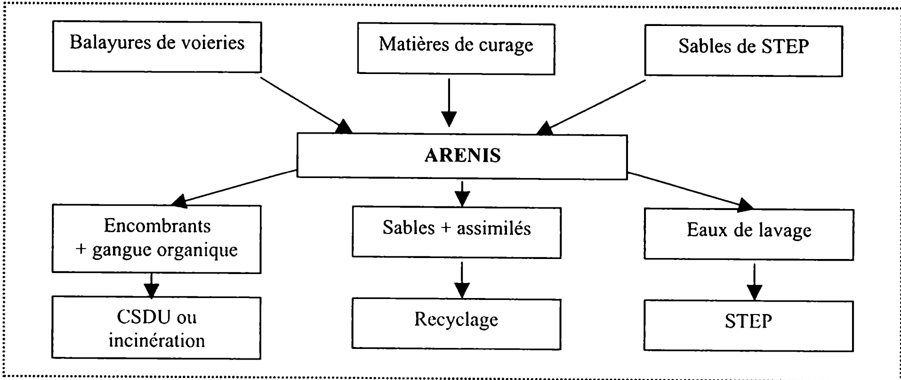


Figure 3 *– Panorama du procédé de traitement Arenis*

Il existe deux types de filières en fonction du débit à traiter. Les détails de ce procédé sont répertoriés dans la figure 3.

<table>
<tr><th>Filière faible débit</th><th>Filière fort débit</th></tr>
<tr><td>Capacité de 1 à 5 tonnes par heure de pulpe (gangue organique + sables)</td><td>Capacité de plus de 5 tonnes par heure de pulpe (gangue organique + sables)</td></tr>
<tr><td colspan="2">Benne preneuse
Trommel débourbeur</td></tr>
<tr><td>Laveur de sable</td><td>2 hydroséparateurs
2 hydrocyclones
1 essoreur vibrant
1 tamis rotatif sur surverses</td></tr>
</table>

Tableau 4 *- Constitution type des filières Arenis en fonction du débit*

Les performances obtenues sont légèrement différentes selon le débit traité. Pour les filières faible et fort débit les rendements sont respectivement de 90 % sur les particules de diamètre supérieur à 200 µm et de 97 % sur les particules d'environ. Dans les deux cas, on obtient un ratio $\frac{MVS}{MS}$ de 5 % sur le sable résiduel et une siccité de 85 %.

Il est à noter que le pourcentage maximum de matières organiques pour une évacuation ou une réutilisation en sables de remblai est de 3 %. Un sable correctement traité et répondant aux exigences de la législation en vigueur est dit ''techno-sable''.

4 - LES GRAISSES

4.1 - Généralités

Il faut distinguer les huiles minérales issues des industries et les graisses organiques provenant du métabolisme humain. Les graisses ont pour origine les bacs à graisse des as-

sainissements autonomes, les dégraisseurs des stations d'épuration ainsi que les industries telles que abattoirs, équarrissages, triperies, savonneries et salaisons.

Une étude menée en 2002 avance les chiffres de 2,5 millions de tonnes de déchets graisseux en tout genre collectés par an en France. La production humaine exclusivement organique est de l'ordre de 20 à 22 par jour et par habitant.

Les graisses présentes dans les eaux usées, constituent 14 à 19 % des MES décantables, 20 à 51 % des colloïdes et 23 à 52 % de la fraction organique, soit entre 30 à 35 % de la DCO en tête de station. Un gramme de graisse équivaut à 2,4 ± 0,2 g de DCO. Au point de vue chimique, les graisses sont composées de triglycérides, d'acides gras (AG) et de glycérol. On note une équirépartition des AG saturés et monoinsaturés avec une prédominance des acides oléique et palmitique. Leur insolubilité, leur faible densité et leur hétérogénéité rendent les graisses faiblement biodisponibles. Les traitements ont tenu compte de ces paramètres.

MS	MVS	DCO	NTK	P total	AG saturés	AG insaturés
10 à 20 %	93 %	200 à 300g.L^{-1}	1,2 % N/MS	0,4% P/MS	43 %	57 %

Tableau 5*- Caractéristiques moyennes des déchets graisseux.*

4.2 - Filière de traitement

4.2.1 - Les différentes possibilités

La mise en décharge ou CSDU des graisses a été interdite à compter du 31/07/2002. Un taux de siccité de 30 %, indispensable pour être pris en charge dans ces centres, n'est jamais obtenu quelque soit le traitement.

Leur incinération est réalisée dans un certain nombre de sites. En effet, leur pouvoir calorifique interne PCI de l'ordre de 8500 kcal par tonnes, autorise une autocombustion.

Généralement, on procède à un mélange d'ordures ménagères et de graisse en proportion de $\frac{2}{3}/\frac{1}{3}$. Un égouttage et une déshydratation préalables sont obligatoires, pour atteindre les 60 % d'humidité indispensables à une incinération correcte. Toute augmentation de 20 % de ce taux entraîne une chute de 60% du PCI.

Le procédé NOVOX permet l'élimination des graisses en utilisant du peroxyde d'hydrogène à une température de 150 °C sous une pression de 2 à 2,5 bars avec un catalyseur ferreux à pH acide. Cette méthode, encore à l'étude, est extrêmement onéreuse.

La revalorisation dans l'industrie des corps gras, les savonneries et les cosmétiques, a été tentée il y a quelques années. Les eaux grasses des cuisines de l'aéroport de Paris ont permis de nourrir 2000 porcs. L'utilisation des résidus dans l'alimentation animale est désormais impossible en raison des coûts de traitement qui atteignent plus de 150 euros la tonne. En effet, la législation préconise un chauffage à 120°C pendant une heure afin d'assurer l'inocuité du produit.

L'épandage agricole n'est pas une solution mais un cache-misère. La valeur nutritive des graisses est de l'ordre de 3 kg N par tonne. Les boues biologiques et le lisier de porc en apportent respectivement 14 et 6. De plus, leur pH acide incompatible avec certains sols et leur haut degré de fermentescibilité, source de nuisances olfactives, rendent impossible toute valorisation agricole. Certains sites testent actuellement le compostage mixte avec 35% de déchets verts.

Le procédé LIPOVAL permet, après trois étapes de dégrillage, coagulation et centrifugation, d'obtenir des phases distinctes : solide, grasse et aqueuse. Cette dernière, très chargée, subit un prétraitement par coagulation pour réduire sa charge polluante à 4 g.L^{-1} en DCO et à 0,4 g.L^{-1}en MEH et MES, avant d'être traitée en station d'épuration. La phase grasse est hautement calorifique et est dénommée bio-fioul. Ce produit présente un pouvoir calorifique équivalent à 80 % de celui du fuel domestique. La société Ecopur étudie ce procédé.

On constate que la revalorisation des sous-produits graisseux est quasiment inexistante et que leur élimination physico-chimique pose des problèmes de faisabilité et de prix de revient. La solution de choix est le traitement biologique.

4.2.2 - Aspects biochimiques

Les graisses sont essentiellement constituées de triglycérides. La première étape de leur dégradation est leur hydrolyse par action de lipases exocellulaires qui donne des acides gras et du glycérol. Celui-ci rejoint la voie des sucres par le biais de la glycolyse. Les acides gras procurent de l'énergie aux bactéries lipolytiques par le biais de la β-oxydation : c'est la deuxième étape. Il s'agit d'une boucle de dégradation, ou hélice de Lynen, qui, à partir d'un acide à n atomes de carbone, aboutit à chaque cycle à un acide possédant n - 2 atomes, en libérant à chaque tour d'hélice, une molécule riche en énergie : l'acétyl-coenzyme A. Cette molécule est un carrefour métabolique. Suivant les besoins du moment de la bactérie, elle est orientée vers la biosynthèse lipidique, la cétogenèse ou la production d'ATP via le cycle de Krebs.

4.2.3 - Procédés mis en place

Ces données biochimiques ont été adaptées aux procédés. Les méthodes en batch sont à déconseiller car la production d'acides à longues chaînes inhibitrices est forte. Le problème est la séparation des phases. Les graisses sont hydrophobes et les lipases exocellulaires sont hydrophiles. Or, l'action efficace des enzymes demande un contact étroit avec leur substrat, en l'occurrence les triglycérides. Il faut assurer l'homogénéité de deux phases non miscibles par une agitation continue. L'obtention d'une émulsion stable et homogène des graisses est essentielle. L'aération doit être puissante pour maintenir un taux d'oxygène dissous de l'ordre de 1 mg.L^{-1}. En pratique, on peut retenir que les besoins en oxygène sont quantitatifs, c'est à dire d'un gramme O_2 par gramme de graisse.

Afin d'éviter tout problème de mousse due aux réactions de saponification, le contrôle du pH se fait par addition de chaux et non de soude. De plus, le calcium ajouté améliore la cinétique de la réaction d'hydrolyse et précipite les acides gras sous forme de sels calciques. L'apport de nutriments pour respecter le rapport C/N/P de 100/5/1 est obligatoire en raison des carences nutritives des graisses. Les charges volumique et massique sont respectivement de l'ordre de 0,75 à 1,1 kg de MEH par jour et par m^3 et de 0,5 à 1 kg de DCO par kg de MVS et par jour. La charge volumique doit être dans tous les cas inférieure à 5 kg de DCO par jour et par m^3. Pour obtenir un abattement de 80 % sur la DCO, le temps de séjour est de 20 jours.

Les procédés biologiques mis en œuvre sont assez nombreux. Le plus ancien est le Biomaster G (Ondéo) décrit ci dessus. La société OTV a développé le Biolix basé sur le même principe.
Le process Agira de Véolia Water STI sépare spatialement la dégradation biologique des graisses en mettant en œuvre deux cuves distinctes. Dans la première, l'hydrolyse est réalisée avec de la chaux. On obtient des acides gras. La deuxième étape (β-oxydation des acides gras) se déroule dans un bioréacteur aérobie doté d'une aération puissante et d'un système antimousse (foammaster). Le temps de séjour total est de l'ordre de 45 jours pour des rendements d'élimination en DCO et MEH respectivement de l'ordre de 80 % et 90 %. La charge volumique (Cv)du système Agira est comprise entre 3 et 5 kg MEH.$j^{-1}.m^{-3}$.

D'autres procédés existent. L'ajout simultané de lipases exogènes, pour permettre l'émulsion et l'hydrolyse, ainsi que de bactéries lipolytiques spécifiques pour réaliser l'oxydation des acides gras, est possible. Ce dopage autorise un temps de séjour réduit à 5 jours.
La mise en place d'une recirculation du fluide de la surface vers le fond, au travers d'une cheminée centrale équipée d'un hélice antivortex, augmente la charge admissible et le rendement d'élimination. Cette technologie d'airlift a été développée par la SAUR et par la société CARBOFIL. Cette dernière qui a mis au point le procédé Carbofil qui autorise des Cv comprises entre 10 et 15 kg DCO.$j^{-1}.m^{-3}$ pour un rendement de 75 %. Celui en MEH est de l'ordre de 90 %. La technologie Lipoflux mise au point par la société CISE a été reprise par la SAUR. Ce procédé se distingue par l'utilisation de températures assez élevées. Les rendements sont comparables aux autres process.

5 - LES BOUES

5.1 - Caractéristiques

La production annuelle de boues de stations d'épuration urbaines et assimilées, est d'environ un million de tonnes de MS plus ou moins déshydratées. L'augmentation du taux d'équipement des collectivités et les nouvelles exigences épuratoires provoqueront un accroissement de ce tonnage qui deviendra très préoccupant.

La composition chimique évolue en fonction de la filière de traitement de l'eau. Les boues issues des eaux résiduaires urbaines sont de type organique hydrophile. En cas de temps de pluie et de réseau unitaire, la tendance minérale se renforce.

Néanmoins, on retrouve les éléments de base comme les matières organiques incluant les contaminants bactériologiques et les éléments minéraux. Certains métaux lourds sont présents, car la boue est un concentrateur de micropolluants. Cette notion est essentielle pour la valorisation agricole.

La siccité d'un échantillon est la quantité en poids de MS contenue dans un poids de boue. Ce paramètre est exprimé en pourcentage. L'humidité de l'échantillon est égale à (100 - siccité). Le type de traitement mis en oeuvre conditionne la siccité qui peut être obtenue. L'eau existe sous plusieurs formes. On trouve l'eau libre facilement éliminable et l'eau liée qui regroupe l'eau d'hydratation colloïdale et moléculaire. Par simple égouttage, on élimine l'eau libre. L'emploi de coagulant ou de chaux est indispensable pour rassembler les colloïdes qui se séparent alors des molécules d'eau associées. Le pourcentage eau libre/eau liée détermine l'aptitude d'une boue à la déshydratation. La teneur en matières organiques est un paramètre important. Il s'exprime par la fraction $\frac{MVS}{MS}$ en pourcentage.
Une boue est évolutive par leur fermentation. Ce phénomène est générateur de nuisances olfactives. Les matières organiques s'entourent de molécules d'eau comme indiqué par le tableau 6. En conséquence, plus une boue en contient, plus l'humidité est élevée. La nature de l'eau continue dans les boues biologiques est diverse et permet d'interpréter les traitements mis en jeu.

Nature	Type d'hydratation	Proportion par rapport eau totale	Energie nécessaire pour l'élimination en $kWh.m^{-3}$
Eau libre	Interstitielle	≈ 65 %	10^{-4} à 10^{-3}
Eau liée	Colloïdale au niveau de la couche diffuse	≈ 20 %	1 à 10
Eau liée	Colloïdale au niveau de la couche fixe	≈ 5 %	1000
Eau liée	Moléculaire	≈ 10 %	>> 1000

Tableau 6*- Nature de l'eau libre et liée dans les boues biologiques*

L'analyse du tableau 6 permet de prévoir l'efficacité des traitements d'épaississement et de déshydratation. En effet, une sédimentation permet d'éliminer une partie de l'eau interstitielle. Un traitement physico-chimique par addition de floculant doublé d'un épaississement dynamique (table d'égouttage) réduit la fraction de l'eau colloïdale. La fraction d'eau liée de type moléculaire est quasiment inaccessible.

Traitement	Humidité	Quantité boues en g $MS.j^{-1}.hb^{-1}$	Volume de boues en $L.j^{-1}.hb^{-1}$	% MO
Décantation I^{aire}	85 à 95 %	50	1	55 à 65
Boues activées	97 à 99 %	40 à 80	1,8 à 2,7	70 à 80
Lit bactérien	-	70	1,4	-
Disque biologique	-	70	1,4	-

Tableau *7- Caractéristiques générales des boues en fonction de la filière eau*

	Décantation primaire	Décantation physico-chimique	Moyenne charge	Aération prolongée
Matières organiques	55-65	35-55	70-85	60-75
NKT	2,5-3	1,5-2	4-6	4-5
Phosphore	1-1,5	1,5-3	2,5-3	2-2,5
Potassium	0,2-0,3	0,1-0,2	0,2-0,3	0,2-0,3
Calcium	5-15	5-15	5-15	5-15
Caractère fermentescible	XXX	X	XX	X
Contamination bactériologique	XX	X	XX	X

La concentration des composés est donnée en % de MS. XXX : fort XX : moyen X : faible

Tableau 8*- Composition des boues en fonction du traitement appliqué à l'eau.*
Si les concentrations en matières organiques sont généralement correctes, les boues ne présentent que des faibles teneurs en potassium et en azote. Un amendement correspondant est indispensable pour assurer un apport équilibré aux sols.

5.2 -Traitement

Le but du traitement est de réduire le volume et de rendre inerte les boues. La diminution du volume est obtenue par l'élimination de l'eau. Il faut réduire la teneur en matières organiques pour éviter toute fermentation. Le choix du traitement est fonction de l'origine et de la qualité des boues. Le tableau 2 en indique les principales caractéristiques et permet de choisir le traitement adéquat.

Des tests physiques permettent de le prévoir. La filtrabilité est donnée par le temps de succion capillaire noté CST. Une quantité précise de boue est coincée entre des plaques de plexiglas et du papier filtre. A l'aide de sondes sensibles à l'humidité, on détermine le temps t nécessaire au filtrat pour parcourir une distance de 13 mm. Si t est inférieur à 20 s, la boue perd facilement son eau, elle est donc déshydratable. Le CST permet de calculer la quantité de floculant nécessaire par tonne de MS. On définit également la résistance spécifique à la filtration notée r, qui détermine la plus ou moins bonne aptitude à la filtration. On apprécie le débit de filtrat, donc d'eau perdue, en fonction de la surface filtrante et de la pression appliquée.

L'épaississement visant à obtenir des boues concentrées mais toujours liquides, est la première étape du traitement. La deuxième consiste en leur déshydratation pour atteindre l'état pâteux ou solide. Le conditionnement modifie la structure physique de la boue pour en faciliter son exploitation.

Les équipements à installer sont fonction de la quantité de boues à traiter. Ce paramètre est directement proportionnel à la capacité de la station d'épuration donnée en équivalents-habitants.

	0-5000	5001-10000	10001-50000	50001-150000	> 150000
Epaississeur			←······	··············	··············
Flottation			←······	··············	··············
Filtres à bandes		←······	··············	·········→	
Centrifugeuse			←······	··············	·········→
Filtre- presse				←······	··············
Stabilisation aérobie	··············	··············	··············	·········→	
Stabilisation anaérobie				←··········	··············

Tableau 9*- Choix de l'équipement de traitement des boues.*
Les lits de séchage, adaptés aux petites unités, sont à ajouter aux procédés possibles.

5.2.1- Epaississement

L'épaississement est la première étape pour réduire le volume de boues et en augmenter la concentration pour permettre la déshydratation. Le concentrateur statique présente deux phases de fonctionnement. La clarification permet d'obtenir un surnageant pauvre en MES, l'épaississeur est alors considéré comme un décanteur. Puis sous l'action de la pesanteur, la teneur des boues en MS progresse. Il s'agit de la sédimentation.

Ce type d'ouvrage doit être utilisé par bâchée et le temps de séjour maximum est de 48 heures. Le surnageant est renvoyé en tête de station. La mise en place d'une herse facilite l'évacuation des vésicules d'eau emprisonnées au sein du lit de boues. L'introduction de chaux éteinte évite les fermentations et les nuisances olfactives. L'élévation provoquée du pH peut compromettre l'utilisation future de floculant lors de l'étape de déshydratation. La vitesse de surverse est d'environ de 0,6 $m.h^{-1}$. Le principal paramètre de dimensionnement est la charge spécifique en kg de MS par m et par jour. La siccité obtenue est fonction de la nature des boues. On peut recommander une hauteur d'eau de 2 m environ.

L'épaississement gravitaire a des performances limitées qui dépendent de l'aptitude des boues à décanter. Une étude a prouvé la relation existant entre IB et l'efficacité de l'épaississement quantifié par la concentration en $g.L^{-1}$ de MS en sortie d'ouvrage. Pour répondre à ces problèmes, des constructeurs proposent des systèmes plus efficaces. On rencontre des grilles ou des tambours d'égouttage. La boue, préalablement floculée, est introduite soit sur une grille, soit dans un tambour. Dans le premier système, l'eau interstitielle s'écoule gravitairement. La siccité des boues épaissies est comprise entre 5 et 9 %. La pression de la pompe d'alimentation du tambour égoutteur permet la séparation entre eau et boue floculée. On obtient un épaississement de l'ordre de 10 %.

En cas d'échec de leur sédimentation, l'épaississement dynamique des boues par flottation s'impose. La charge massique est comprise entre 3 et 13 kg de MS par m^2 et par jour, la charge hydraulique entre 4 et 6 $m.h^{-1}$ et la siccité obtenue avec un floculant est de l'ordre de 5 %. Cette technique est onéreuse tant qu'à l'investissement qu'à l'exploitation mais la suite du traitement est facilitée.

	Charge hydraulique	Charge massique	Siccité en %
Epaississeur statique	0,6 à 1	100 à 150 si boue primaire* 30 si boue biologique*	8 à 10 2,5
Grille d'égouttage	-	60 à 150**	8
Tambour égoutteur	-	-	10
Flottateur	4 à 6	3 à 13*	5

* *en kg $MS.m^{-2}.j^{-1}$ ** en kg $MS.h^{-1}.m$ de largeur de grille.*
Tableau 10*- Caractéristiques et performances des systèmes épaississeurs.*

5.2.2 - Stabilisation

Ce processus limite les fermentations en vue de permettre la valorisation agricole des boues. On distingue les stabilisations chimiques ou biologiques. Pour ce dernier cas, les phénomènes peuvent être aérobies ou anaérobies. Il s'agit alors de l'étape de digestion des boues.

Pour bloquer les fermentations bactériennes, le pH requis est de l'ordre de 10 à 11. Le composé de choix est la chaux vive ou le lait de chaux. Son incorporation se réalise à une boue déjà floculée et égouttée. Un mélange intime est indispensable. Celui-ci est obtenu avec un malaxeur à vis. L'addition de chaux provoque une forte élévation de température de l'ordre de 1,14 $kJ.kg^{-1}$ CaO et par conséquence, une évaporation de l'eau. Un dosage de 20 à 40 % de CaO par rapport aux MS est préconisé afin d'obtenir une boue présentant un pH de l'ordre de 12 pendant une durée supérieure à 3 mois. La nouvelle siccité obtenue est due au caractère minéral de la chaux. L'incinération de la boue obtenue est à proscrire.
Les boues traitées à la chaux présentent les caractéristiques répertoriées dans le tableau 11.

N	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO	M.O	$\frac{C}{N}$
3,3	3,5	0,3	22,3	0,6	46	9,7

Tableau 11*- Composition boue chaulée exprimée en pourcentage de MS*

La stabilisation aérobie des boues consiste en une aération suffisamment prolongée pour épuiser le substrat organique et enclencher l'auto-oxydation des micro-organismes par respiration endogène. La disparition de la masse active suit la loi $M = M_0 e^{-bt}$ avec b = 0,18 si t est exprimé en jours. Lors des réactions, une chute de pH se produit si l'alcalinité est insuffisante. Les indicateurs à respecter sont la température et le temps de séjour. En fait, c'est le produit de ces deux paramètres qui est important. Le rendement de stabilisation maximum de 60% est obtenu pour un produit de 1800 °C.j. Si la température est de l'ordre de 20°C, il faut donc 90 jours de séjour. Il faut retenir un volume de 40 L par habitant, un besoin en oxygène de 0,1 kg d' $O_2.j^{-1}.kg^{-1}$ de MO et une charge massique de 2 kg de MO par m^3 pour dimensionner le bassin réactionnel ouvert à l'air libre. La boue est stable si la réduction des MVS est inférieure à 10% après 5 jours d'aération et la fraction $\frac{DBO_5}{MVS}$ en dessous de 0,4. Etant donné le coût d'exploitation en électricité et l'importance du temps de séjour, ce procédé est extrêmement rare en France.

La dégradation des matières organiques par fermentation avec production de CH_4, CO_2 et H_2O, définit la stabilisation anaérobie. On retrouve les étapes de liquéfaction, de fermentation, d'acétogénèse et de méthanogénèse. Le procédé le plus archaïque est la fosse IMHOFF. Il s'agit d'une fosse à deux étages combinant décanteur et digesteur. Pour obtenir de meilleures performances, les digesteurs mésophiles et thermophiles nécessitant respectivement, 33 à 35°C et 50 à 60°C comme température idéale, se sont progressivement imposés. Le mode mésophile chauffé est prédominant en France.

On distingue des installations à un ou deux étages de digestion. Dans le premier cas et pour des moyennes charges, on procède à un mélange modéré des boues fraîches avec les boues en digestion, pour permettre un épaississement au bas de l'ouvrage. Pour les fortes charges, on ne désire qu'atteindre la vitesse de dégradation maximale des matières organiques et une gazéification intense. Il faut donc un mélange très énergique assuré par des pales et par la recirculation des boues. Dans le cas des installations à deux étages, le premier ouvrage est le lieu de la digestion. Le deuxième est non brassé, pour permettre l'épaississement et le stockage des boues digérées.

	Digesteur Iaire		Digesteur IIaire	
Paramètres	**Charge**	**Temps de séjour**	**Temps de séjour**	**Température en °C**
Forte charge (un étage)	1,5 à 2	20 à 25	-	35
Forte charge (deux étages)	2 à 3	12 à 16	3 à 4	35
Moyenne charge	0,8 à 1,2	30 à 40	-	35

La charge est donnée en kg de MVS par jour et par m^3 et le temps de séjour en jours.

Tableau 12*- Dimensionnement des digesteurs.*

Le chauffage est assuré par des échangeurs externes à eau chaude. La récupération du méthane produit permet, dans certains cas, de répondre en partie à la demande en chaleur. L'alimentation en boues fraîches doit être continue. En effet, le fort apport de matières organiques provoque un développement de bactéries acidogènes, qui deviennent prédominantes par rapport aux méthanogènes. L'ouvrage risque de passer en phase acide, qui mettrait en péril le processus. L'augmentation des acides volatils et l'odeur vinaigrée des boues en sont de bons indicateurs. La correction de l'alcalinité par la chaux et le réensemencement sont nécessaires pour rétablir l'équilibre.

Les indicateurs du suivi de la digestion sont nombreux. La pression partielle d'hydrogène, la production et composition du gaz produit, la température, le pH compris entre 7,3 et 7,7, l'AT de l'ordre de 400°F et le potentiel rédox aux environs de - 300 mV, sont essentiels pour optimiser le processus. La détection de la présence d'hydrogène indique l'arrêt de la méthanogénèse hydrogènophile. L'information donnée par le pH est toujours en retard par rapport au véritable état de la biomasse.

Ce processus est sensible aux toxiques. Les solvants chlorés, tel que le trichloréthylène, provoque la mort de la biomasse à partir d'un taux de 0,5%. L'inhibition de la digestion est totale au delà d'une teneur de 200 $mg.L^{-1}$ en H_2S, la concentration normale étant de l'ordre de 20 $mg.L^{-1}$. L'ion NH_4^+, en équilibre avec la forme gazeuse NH_3, est le composé le plus nocif. En conséquence, toute introduction de matières de vidange, dont la concentration en ions ammonium peut atteindre 1,5 $g.L^{-1}$, dans le digesteur, doit se faire avec précaution et en quantité progressive.

Les boues digérées doivent être noires, granuleuses, goudronneuses, homogènes et non odorantes. La couleur noire est due à la formation du précipité FeS. Le pourcentage de germes est très faible. La réduction des matières organiques atteint 50 %, celle de la masse de boues 25 % et des MS environ 30 %. Tout risque de fermentation ultérieure est nul. Un stockage de longue durée est donc possible.

	Aérobie	**Anaérobie**	**Chimique**
Matières organiques	réduction de 0-10%	réduction de 30-50%	réduction de 30-40% sur boue liquide
Matières minérales	inchangé	inchangé	augmentation de 10-50%
NKT	réduction faible	transformation de 40% du Norga en NH_4^+	stripping de NH_4^+
Réduction masse de boue	réduction de 0 à 7%	réduction de 15 à 30%	augmentation de 10 à 30%
Fermentation ultérieure	possible	nulle	très faible si pH > 10,5

Tableau 13*- Effets de la stabilisation sur la qualité des boues.*

5.2.3 - Déshydratation

Les procédés de déshydratation mécanique ont pour objectif de faire passer la boue de l'état liquide à une consistance plus ou moins solide, qui devra évidemment répondre aux exigences de la destination finale choisie. Une floculation préalable est nécessaire pour rompre la stabilité colloïdale de la suspension et augmenter la taille des particules.

Le paramètre essentiel de ces dispositifs est le taux de capture ou rendement d'extraction. Il représente le rapport entre les flux de MS du gâteau et des boues humides.

La formule suivante exprime ce paramètre, soit : $R = \dfrac{C_g(C_{ali} - C_f)}{C_{ali}(C_g - C_f)}$

avec - C_g : MS gâteau - C_{ali} : MS alimentation - C_f : MS filtrat, centrifugat
Le taux de capture doit être toujours supérieur à 90 % pour éviter des retours en tête trop chargés. Le débit massique en kg de MS par heure et par mètre linéaire ou par unité de surface, est le paramètre de dimensionnement.

La centrifugation consiste à appliquer une force centrifuge sur les particules d'une suspension boueuse, pour provoquer leur décantation accélérée afin obtenir deux phases : le sédiment et le centrifugat.

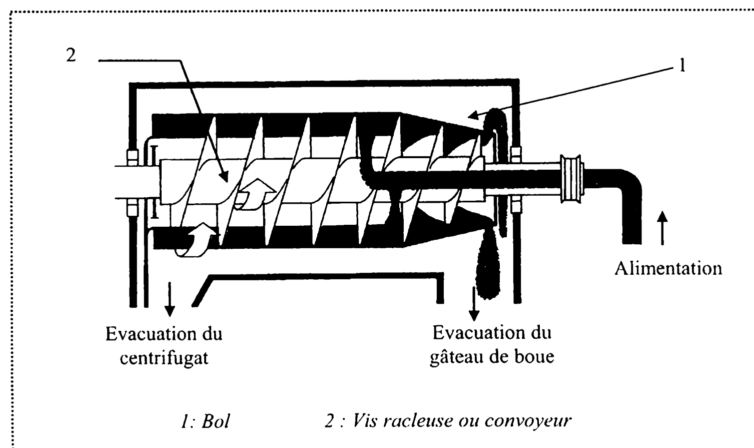


Figure 4- *Principe de fonctionnement de la centrifugeuse.*

La boue floculée est introduite dans un bol cylindroconique à axe horizontal à très grande vitesse de rotation qui provoque, sous l'effet de la force centrifuge, la séparation des phases liquides et solides. Les matières déposées sur la paroi interne du bol, sont entraînées en continu par une vis racleuse hélicoïdale qui tourne à vitesse légèrement différente, pour être évacuées à une extrémité. Le liquide clarifié ou centrifugat, déborde par un déversoir à l'extrémité opposée. Une large gamme d'utilisation, une souplesse d'exploitation, la continuité du procédé non générateur d'odeurs, sont quelques-uns des avantages de ce système. Il est par contre très bruyant et sensible aux filasses ou au sable.

Le deuxième système est le filtre à bandes. Il s'agit d'une déshydratation progressive qui s'effectue en trois étapes sur des boues conditionnées. Dans un premier temps, on assiste au simple égouttage de l'eau interstitielle libérée par la floculation. Ce drainage est réalisé par la toile inférieure. Puis, la rencontre avec la toile supérieure provoque un essorage, ce qui rend la gâteau filtrant compact. Un phénomène de cisaillement, produit par le cheminement des toiles sur des rouleaux rapprochés, améliore l'efficacité de cette étape. Enfin, le pressage ultime jusqu'à une pression de 10 bars, permet d'extraire le maximum d'eau libre et liée. Des lames décollent le gâteau de boue. Les toiles sont nettoyées en permanence à l'eau claire sous pression. Il s'agit d'un système ouvert dans lequel la boue assure elle-même l'étanchéité. Si la pression finale de pressage dépasse 10 bars, la structure de la boue se modifie : c'est le fluage avec risque de fuite. La siccité obtenue est de l'ordre

de 18 à 22 % suivant la nature de la boue. Seuls des essais pilotes permettent l'optimisation du traitement.

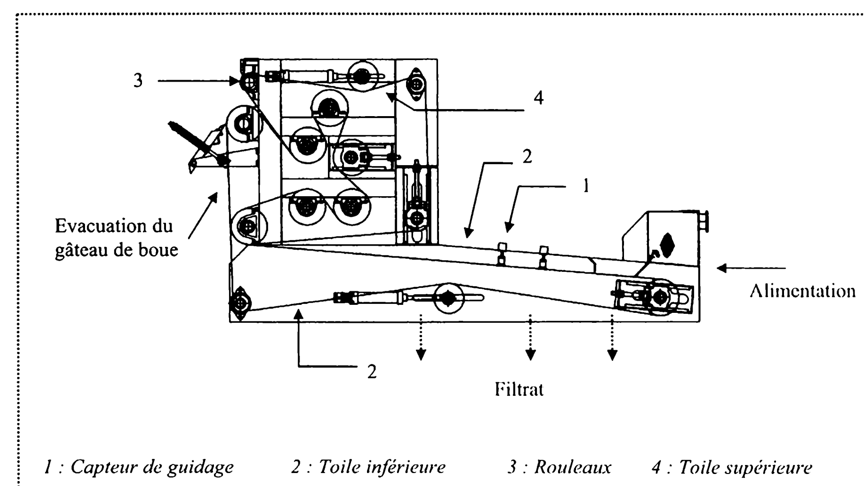


Figure 5- *Principe de fonctionnement d'un filtre à bandes.*

Le filtre à bandes est un procédé continu, présentant une large gamme d'utilisation et donnant une bonne vision du déroulement du processus. La siccité obtenue est limitée, surtout dans le cas de boues issues de stations à aération prolongée. Le système dégage une atmosphère humide et des nuisances olfactives principalement sous forme d'hydrogène sulfuré. La présence d'armoires électriques dans le local à boue est fortement déconseillée pour cause de corrosion à l'acide sulfurique provenant d'H_2S.

Le filtre-presse est réservé aux stations d'épuration de forte capacité. Le processus se décompose en plusieurs étapes. La boue, conditionnée au chlorure ferrique et au polymère, est introduite à l'intérieur de plateaux verticaux, évidés et recouverts de toiles filtrantes. C'est l'étape de remplissage. Ces plateaux sont disposés en série et fortement serrés les uns contre les autres par des vérins. L'alimentation en boue provoque la montée en pression jusqu'à 15 bars à l'intérieur de chaque plateau. Le filtrat s'échappe par les mailles de la toile et la boue se concentre pour atteindre 30 à 40 % de siccité. Il s'agit de la filtration. La dernière étape, ou débâtissage, est automatique ou manuelle. Le lavage des toiles s'effectue sous très forte pression. Un détartrage par trempage ou par circuit fermé, utilisant de l'acide phosphorique ou borique, est recommandé si le chaulage est mis en oeuvre. Le filtre-presse est un procédé discontinu. Une pressée demande de 4 à 6 heures. Les dimensions des plateaux vont de 0,3 x 0,3 m à 2 x 2 m. Dans le cas de plateaux de 1,5 x 1,5 m, le volume utile pour 100 à 120 chambres peut atteindre 12 m^3 ce qui correspond à une surface totale de filtration de 620 m^2. La capacité moyenne de production se situe entre 1,5 et 10 kg de MS par m^2 de surface filtrante et par heure. Le taux de capture est excellent, de l'ordre de 98 %.

Le filtre-presse, système très fiable, permet d'obtenir une boue admissible en décharge. En contre partie, il est discontinu, encombrant et cher. La surface de filtration varie de 20 à 1300 m^2 en fonction du nombre de plateaux ainsi que leur surface unitaire.

	Liquide	Liquide épais	Pâteux thixotrope	Plastique	Solide friable
Epaississeur	←----	----→			
Flottation		←----→			
Centrifugeuse			←---	--→	
Filtre à bandes			←----	--→	
Filtre presse					←-----→

Tableau 14- Qualité physique des boues en fonction du traitement.

5.2.4 - Séchage

Le séchage des boues préalablement déshydratées est une solution pour réduire fortement le volume à évacuer de l'usine de dépollution et pour obtenir un composé parfaitement hygiénisé.
Toutes les techniques de séchage thermique sont dévoreuses d'énergie. En conséquence, les fournisseurs ont trouvé des solutions technologiques récupératrices d'énergie. Les produits obtenus sont en général sous forme de granulés de siccité comprise entre 90 et 95 %. Depuis quelques années, le séchage solaire se développe. Ce procédé est intéressant au niveau coût énergétique et respecte la philosophie du développement durable. En général, il s'agit d'une serre améliorée avec un système de mélange des boues en cours de traitement automatisé. Les grands groupes ont décliné cette offre. On peut citer les systèmes Heliantis et Solia respectivement de Dégremont et Véolia eau. Une innovation a été mise en œuvre par Huber Technology et Ternois. Un plancher chauffé à des températures de l'ordre de 40 à 45 °C grâce aux calories récupérées via une pompe à chaleur sur l'eau traitée en sortie de la STEP permet d'obtenir des siccités de l'ordre de 80 % toute l'année. Les procédés solaires traditionnels sont soumis aux aléas climatiques. En conséquence, la siccité peut varier de 65 à 70 % mais être plus faible pendant les périodes de moindre ensoleillement.

Filière de traitement	Etat de la boue	Siccité obtenue	Caractère physique
Epaississeur Table égouttage	Liquide Liquide chaulée	3 % 6 %	Liquide
Epaississeur + Filtre à bandes	Pâteuse Pâteuse chaulée	10 – 18 % 18 – 25 %	Liquide Pelletable
Epaississeur + digestion + centrifugeuse + chaulage	Solide chaulée	30 – 35 %	Pelletable/Gerbable
. Epaississeur + digestion + centrifugeuse + séchage thermique	Sèche	95 %	Pulvérulente/granulée

Tableau 15- Caractéristiques des boues selon la filière de traitement

Le caractère physique obtenu en fonction de la filière de traitement mis en jeu est un paramètre très important pour la future manipulation de la boue ainsi que son devenir. Actuellement, les boues biologiques sont épandues (boues liquides à éviter), incinérées seules in situ ou avec les ordures ménagères (chaulage proscrit), mis en CSDU de classe 2 (solution interdite en 2015), oxydées par voie humide (procédé Athos) ou valorisées en compost. Les boues doivent trouver leur place dans une démarche de fertilisation.

EXERCICES

3.1 Calculer les caractéristiques d'un dessableur-dégraisseur à savoir : surface, volume, hauteur cylindrique.
Données : - vitesse ascensionnelle = 10 $m.h^{-1}$ - temps de séjour = 10 min
- Qm = 125 $m^3.h^{-1}$ - pente cône stockage des sables = 50 °

Tous les calculs doivent s'effectuer sur le débit de pointe temps sec c'est à dire Q_P temps sec.

On a $Qp = CpQm$ et $C_P = 1{,}5 + \frac{2{,}5}{\sqrt{Q_m}}$ avec Qm en $L.s^{-1}$ donc Cp = 1,92 et Qp = 240 $m^3.h^{-1}$

Calcul de la surface et du diamètre

On a $V = \frac{Q_P}{S}$ donc $S = \frac{Q_P}{V} = \frac{240}{10} = 24\ m^2$

et, par conséquence $S = \frac{\Pi D^2}{4}$ donc $D = \sqrt{\frac{4S}{\Pi}} = \sqrt{\frac{4 \times 24}{3{,}14}} = 5{,}5$ m

Calcul du volume de l'ouvrage

Le temps de séjour est égal au rapport $\frac{volume}{Q_P}$ donc vol = tps x Qp = 0,167 x 240 = 40 m^3

Il est à noter que le rapport $\frac{volume}{surface}$ doit être compris entre 1,25 et 2,5 m. Ici, on a $\frac{V}{S} = \frac{40}{24} = 1{,}67$ m
ce qui est tout à fait correct.

Calcul de la hauteur cylindrique.

h_1 R h_2 40 ° 50 °

on a $Volume = Sh_1 + S\frac{h_2}{3}$

avec $tg\,40° = \frac{R}{h_2}$ donc $h_2 = \frac{R}{tg\,40°}$

donc $Volume = Sh_1 + S\frac{R}{3tg\,40°}$

On obtient alors la hauteur $h_1 = \frac{1}{S}(volume - S\frac{R}{3tg\,40°}) = \frac{40}{24} - \frac{2{,}75}{3 \times 0{,}84} = 1{,}67 - 1{,}09 = 0{,}58$ m

---

3.2 On installe un traitement de boues composé d'un épaississeur et d'un silo de stockage dans une usine de dépollution où l'extraction des boues se déroule sur 5 jours.

- Calculer les caractéristiques de chacun des ouvrages.

Données : - production boues = 2 t $MS.j^{-1}$ - $[MS]$extraites = 12 $g.L^{-1}$
- épaississeur : - charge admissible en MS = 30 $kg.m^2.j^{-1}$
- pente cône = 55 ° - siccité sortie = 3 %
- hauteur hors cône = 2,5 m
- silo : - 3 mois de stockage

Il faut d'abord calculer le volume de boues extrait par jour qui est égal au rapport :

$$\text{volume} = \frac{\text{production semaine}}{[MS]\text{extraites} \times 5} = \frac{2000 \times 7}{12 \times 5} = 233{,}33\ m^3.j^{-1}$$

Cas de l'épaississeur

La surface S est égale au rapport $\frac{\text{production}}{\text{charge admissible}} = \frac{2000 \times 7}{5 \times 30} = 93{,}3\ m^2$

On en déduit le diamètre D avec $D = \sqrt{\frac{4S}{\Pi}} = \sqrt{\frac{4 \times 93{,}3}{\Pi}} = 11$ m soit R = 5,5 m

La hauteur du cône est égale au rapport rayon par la tangente 55° soit $\frac{R}{tg\,55^o}$. On obtient l'expression suivante: $h' = \frac{R}{tg\,55^o} = \frac{5{,}5}{1{,}43} = 3{,}84$ m

Le volume de l'ouvrage est égal au produit de la surface par la somme de la hauteur du cône et hors cône soit : $V = S\left(h + \frac{R}{3tg\,55^o}\right) = 93{,}3\left(2{,}5 + \frac{5{,}5}{3 \times 1{,}43}\right) = 353\ m^3$.

Le temps de séjour est calculé grâce au rapport volume épaississeur/volume à extraire, on peut donc écrire : $\frac{\text{volume ouvrage}}{\text{boues à extraire}} = \frac{353}{233} = 1{,}51$ jours = 1 jour 12 heures.
Il est indispensable que cet épaississeur soit hersé pour autoriser un tel temps de séjour.

Cas du silo de stockage

On prend une moyenne de 30,5 jours par mois et la siccité de 3 % en sortie de l'épaississeur correspond à une teneur en MS de 30 $g.L^{-1}$.

Son volume est de $\frac{\text{production boues x autonomie}}{[MS]\text{épaissies}} = \frac{2000 \times 91{,}5}{30} = 6100\ m^3$

Il est à noter qu'un épaississement dynamique (grille d'égouttage) est fortement conseillé pour réduire le volume des silos.

3.3 A partir des résultats de l'exercice 3.2, on désire installer un traitement de déshydratation des boues.
- Calculer les dimensions d'un filtre à bandes.
- Calculer le volume de boues déshydratées produites par jour et en 3 mois.

Données : - débit massique en MS = 100 $kg.h^{-1}$ par mètre linéaire de bande.
- siccité boue déshydratée = 18 %
- temps fonctionnement 6 $h.j^{-1}$ et 5 jours par semaine.

La largeur de la bande est égale au rapport quantité de boue à extraire / débit massique, on obtient :

$$\text{largeur} = \frac{\text{boues produites par semaine}}{\text{nombre jours x temps fonctionnement x débit}} = \frac{2000 \times 7}{5 \times 6 \times 100} = 4{,}67\ m$$

La siccité en sortie du filtre bande est de 18 %, soit 180 g MS $.L^{-1}$.

Le volume de boues déshydratées est égal à $\frac{\text{production de boues}}{5 \times \text{siccité}} = \frac{2000 \times 7}{5 \times 180} = 15{,}55\ m^3.j^{-1}$

Soit en 3 mois, un volume de 15,55 x 3 x 30,5 = 1423 m^3

3.4 On procède à une stabilisation chimique à la chaux vive d'une boue présentant une siccité de 20 % à raison d'un taux de $\frac{CaO}{MS} = 30\%$.
- Calculer la nouvelle siccité du mélange chaux-boues.

On prend une tonne de boue à 20 % de siccité, ce qui équivaut au rapport $\frac{1}{0{,}2}$, soit 5 tonnes de boues fraîches.
L'ajout de chaux vive CaO se fait à hauteur de 30 % des MS, soit 300 kg.

On obtient donc une masse de 5 + 0,3 = 5,3 tonnes de mélange boues fraîches-chaux avec 1 + 0,3 tonnes de MS. En effet, la chaux n'apporte que des MS.

La nouvelle siccité est donc de $\frac{\text{MS boues + masse CaO}}{\text{masse boues avant traitement + masse CaO}} = \frac{1 + 0{,}3}{5 + 0{,}3} = 24{,}5\%$

Il est à noter que cette augmentation de siccité est artificielle. Tout traitement ultérieur par incinération est à proscrire du fait de l'augmentation de la masse des MS.

3.5 Une station d'épuration dont la production de boues est de 2000 kg de MS par jour et la concentration en MS des boues extraites de 12 $g.L^{-1}$, fonctionne 5 jours par semaine comporte les ouvrages suivants :
- épaississeur : - siccité en sortie d'ouvrage = 3 %
- filtre bande : - siccité en sortie d'ouvrage = 18 % - eau de lavage = 100 $m^3.j^{-1}$

Calculer les volumes des retours en tête de la station.

Cas de l'épaississeur

Le volume à épaissir par jour est de $\frac{\text{masse boues extraites}}{[MS]\text{extraites}} = \frac{2000 \times 7}{12 \times 5} = 233{,}33\ m^3$

Le volume effectivement épaissi est égal à $\frac{\text{production boues semaine}}{\text{siccité} \times 5} = \frac{2000 \times 7}{5 \times 30} = 93{,}3\ m^3$

Le volume retourné en tête de station dû à l'épaississeur est donc de : 233,3 - 93,3 = 140 $m^3.j^{-1}$

Cas du filtre à bandes

Le volume à traiter est celui qui sort de l'épaississeur, soit 93,3 $m^3.j^{-1}$

Le volume effectivement traité est égal au rapport $\frac{\text{production boues semaine}}{\text{siccité x 5}} = \frac{2000 \times 7}{180 \times 5} = 15{,}55\ m^3$ auxquels il faut ajouter les 100 m^3 d'eau de lavage.

Le volume retourné en tête dû au filtre bande est de $93{,}3 - 15{,}55 + 100 = 177{,}75\ m^3.j^{-1}$
Les retours en tête sont donc de $140 + 177{,}75 = 317{,}75\ m^3.j^{-1}$.

3.6 Soient deux systèmes de déshydratation : à savoir un filtre presse et un filtre bandes dont les caractéristiques sont les suivantes :

	$MS_{alimentation}$ en $g.L^{-1}$	$MS_{filtrat}$ en $g.L^{-1}$	Taux de capture en %
Filtre bandes	30	3	91,5
Filtre presse	30	0,66	98

- Calculer dans les deux cas la siccité finale du gâteau de boues.

L'expression du taux de capture noté R s'écrit comme suit : $\frac{MS_g(MS_{alimentation} - MS_{filtrat})}{MS_{alimentation}(MSgâteau - MS_{filtrat})}$

(1) ⇒ $MS_{alimentation}(MS_{gâteau} - MS_{filtrat})R = MS_{gâteau}(MS_{alimentation} - MS_{filtrat})$

(1) ⇒ $R\,MS_{ali}MS_{gât} - MS_{gât}(MS_{ali} - MS_{filt}) = MS_{ali}MS_{filt}\,R$

(1) ⇒ $MS_{gât}(R\,MS_{ali} - (MS_{ali} - MS_{filt})) = MS_{ali}MS_{filt}\,R$

(1) ⇒ $MS_{gât} = \frac{MS_{ali}MS_{filt}\,R}{R\,MS_{ali} - MS_{ali} + MS_{filt}}$

Cas du filtre bandes

On a donc $MS_{gât} = \frac{30 \times 3 \times 0{,}915}{(0{,}915 \times 30) - 30 + 3} = 183\ g.L^{-1}$ soit une siccité de 18,3 %

Cas du filtre presse

On a donc $MS_{gât} = \frac{30 \times 0{,}66 \times 0{,}98}{(0{,}98 \times 30) - 30 + 0{,}66} = 323{,}4\ g.L^{-1}$ soit une siccité de 32,3 %

3.7 Le phénomène de stabilisation biologique aérobie des boues suit la loi $M = M_0e^{-bt}$ avec M_0= masse MVS à t = 0 et b constante dépendante des boues et des conditions du milieu. On prendra M_0 = 2000 kg. On obtient les résultats suivants:

t	1	5	10	15	20	25
M	1669	812	330	134,3	54,6	22,2

- Linéariser l'expression $M = M_0e^{-bt}$.
- Donner la valeur de b.

On a $M = M_0e^{-bt}$ donc $\ln M = \ln\ M_0\,e^{-bt}$ donc $\ln M = \ln M_0 - bt$

Cette expression est de la forme y = ax + b. Elle est linéaire. Il faut calculer ln M en fonction du temps et la pente de la droite donnera la valeur de b.

On a donc le tableau de valeurs suivant :

t	1	5	10	15	20	25
M	1669	812	330	134,3	54,6	22,2
ln M	7,42	6,7	5,8	4,9	4	3,1
Rende-ment	16,6	59,4	83,5	93,3	97,3	98,9

La pente est calculée par le rapport $\frac{\Delta \ln M}{\Delta t} = \frac{5{,}8 - 4{,}9}{10 - 15} = -0{,}18$ donc b = 0,18 si t est exprimé en jours.

Le rendement maximal obtenu de 99 % est tout à fait théorique. En pratique, des valeurs de 50 à 60 % d'élimination des matières organiques sont satisfaisants.

3.8 - Calculer la surface et le volume de l'épaississeur.
- Donner le temps de séjour des boues dans cet ouvrage.

Données : - Production boues : 2150 $kgMS.j^{-1}$ - Charge admissible : 35 $kgMS.m^{-2}.j^{-1}$
- Hauteur : 3,5 m - Siccité sortie épaississeur : 3 %

Calcul surface et volume

On a Surface = $\frac{\text{Masse boues journalière}}{\text{Charge admissible}} = \frac{2150}{35} = 61{,}5\ m^2$

Et Volume = Surface .Hauteur = 61,5.3,5 = 215 m^3

Calcul temps de séjour

On a Volume boues extrait = $\frac{\text{Masse boues journalière}}{\text{MS sortie épaississeur}} = \frac{2150}{30} = 71{,}7\ m^3.j^{-1}$

Et Temps de séjour = $\frac{\text{Volume}}{\text{Volume extrait}} = \frac{2150}{71{,}7} = 3$ jours

---

3.9 Une station de détoxication de type déchromatation fonctionne toute l'année 8 h par jour et 4 jours par semaine. Le traitement consiste en une décantation physico-chimique avec injection de $NaHSO_3$ en milieu acide (HCl). Les boues produites sont déshydratées par filtre presse puis stockées en CSDU de classe 1.

- Donner la masse annuelle de boues de Cr VI produites au niveau du décanteur.
- Calculer la production annuelle de boues de CrIII soutirées du décanteur.
- Calculer la siccité de la boue en sortie de filtre presse.
- Donner le pourcentage des boues chromiques par rapport aux boues totales.

Déchromatation : $4H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6NaCl + 10H_2O$

Données : - Qeau = 4000 $m^3.j^{-1}$ - $[Cr^{6+}]_{entrée\ décanteur}$ = 2 $g.L^{-1}$
- $[Cr^{6+}]_{sortie\ décanteur}$ = 0,02 $mg.L^{-1}$ - MM Cr = 52 $g.mol^{-1}$
- Production boues chromiques déshydratées = 85 $t.an^{-1}$
- Siccité boues décantées = 1 % - Production boues totales = 253 $t.an^{-1}$

Extraits modifiés BTS Métiers eau 2005

Masse de boues CrVI

Masse boues Cr VI = $Q.4.52.\Delta[Cr^{6+}] = 4000.4.52.(2 - 0{,}02.10^{-3}) = 1664\ t.an^{-1}$

Masse de boues CrIII

A partir de l'équation de réaction ⇒ $4H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6NaCl + 10H_2O$
On a les rapports massiques : 472 g d'H_2CrO_4 donne 784 g de $Cr_2(SO_4)_3$
⇒ 1 g d'H_2CrO_4 donne 1,66 g de $Cr_2(SO_4)_3$

Soit la production de boues Cr III = 1,66 Masse boues Cr VI = 1,66.1664 = 2762 $t.an^{-1}$

Siccité en sortie de filtre presse

$$[MS]_{boues\ pressées} = \frac{\text{Masse boues décantées en MS}}{\text{Masse boues déshydratées}} = \frac{2762.10}{85} = 325\ kg.m^{-3}$$

En conséquence, la siccité boues déshydratées = 32,5 %.

Pourcentage des boues chromiques

$$\text{Pourcentage} = \frac{\text{Masse boues chromiques}}{\text{Masse totale boues}} = \frac{85}{253} = 33{,}6\ \%$$

PROBLEMES RESOLUS

A Calculer de trois façons différentes le volume du bassin en tête dans le cas d'une station d'épuration à bassin d'anoxie.

Données :
- Azote à nitrifier = 445 $kg.j^{-1}$ - Azote à dénitrifier = 410 $kg.j^{-1}$ - r = 1,5
- Vitesse dénit en aération = Vdae = 0,45 g $N.kg^{-1}$ $MVS.h^{-1}$ - c = 3,0
- Vitesse nit = Vn = 1,6 g $N.kg^{-1}$ MVS.h - [MVS] = 3 $g.L^{-1}$
- Vitesse dénit en anoxie = Vdan = 2,3 g $N.kg^{-1}$ $MVS.h^{-1}$
- Charge DBO_5 = 2700 $kg.j^{-1}$ - Q_{EB} = 5900$m^3.j^{-1}$ - Temps contact anoxie = 1 h 30

Première méthode

On calcule d'abord la quantité de MVS en aération

$$\text{Masse MVS en aération} = \frac{\text{azote à nitrifier}}{\text{potentiel de nitrification}} = \frac{\text{azote à nitrifier}}{\text{Vnit x 24}} = \frac{445000}{1{,}6 \times 24} = 11588\ \text{kg MVS}$$

On peut alors calculer l'azote dénitrifié en aération :

N dénitrifié en aération = Masse MVS x Vdae x 24 = 11588 x 0,45 x 24 = 125 kg N noté Ndae

En conséquence,

⇒ N restant à dénitrifier en anoxie = N à dénitrifier - Ndae = 410 - 125 = 285 kg N

⇒ $$\text{Masse MVS nécessaire} = \frac{\text{N restant à dénitrifier}}{\text{Vdan x 24}} = \frac{285000}{2{,}3 \times 24} = 5163\ \text{kg MVS}$$

On en déduit les volumes des basins d'aération et d'anoxie :

⇒ $$\textit{Volume bassin d'aération} = \frac{\text{Masse MVS en aération}}{[MVS]} = \frac{11588}{3} = 3863\ m^3$$

⇒ $$\textit{Volume bassin anoxie} = \frac{\text{Masse MVS en anoxie}}{[MVS]} = \frac{5163}{3} = 1721\ m^3$$

Deuxième méthode

On utilise la définition du temps de contact en zone anoxie, avec

$$\text{Temps contact} = \frac{\text{volume}}{R + C + Q} \Rightarrow \textit{volume} = T_{ZA}(R + C + Q) = T_{ZA} \times 5{,}5Q = 1{,}5(5{,}5 \times \frac{5900}{24}) = 2030\ m^3$$

Troisième méthode

Les constructeurs recommandent un volume d'anoxie égal de 20 à 25 % du volume total mis en jeu au sein de la station d'épuration.

Il faut que la station soit à faible charge massique pour assurer une nitrification-dénitrification complète.

On a donc : Volume total $= \frac{\text{charge } DBO_5}{C_V} = \frac{2700}{0,3} = 9000 \text{ m}^3$

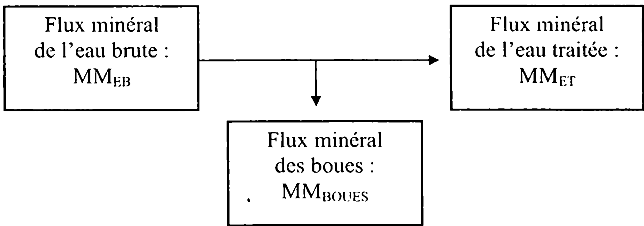
⇒ *Volume ZA* = 0,2 à 0,25 Volume total = (0,2 à 0,25) x 9000 = *1800 à 2250 m³*

Il est à noter la concordance des trois méthodes de calcul qui donnent une fourchette de valeurs comprise entre 1721 et 2250 m³.

B A partir des différentes formulations de production de boues, montrer que le modèle CIRSEE-ASTEE respecte la conservation du flux minéral.

Données :
- $Q = 400 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ - $[MS]_{BA} = 3,5 \text{ g.L}^{-1}$ - $DBO_5 = 160 \text{ kg.j}^{-1}$ - $MES = 180 \text{ kg.j}^{-1}$
- $[MES]_{ET} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ - volume bassin = 540 m³ - Cm = 0,1
- $(\frac{MVS}{MS})_{BA} = 0,7$ - $(\frac{MVS}{MS})_{ET} = 0,8$ - a = 0,6 - b = 0,055

La conservation du flux minéral s'établit comme suit :



Avec l'égalité $MM_{EB} = MM_{BOUES} + MM_{ET}$

En effet, les particules minérales ne sont pas assimilées, ni dégradées par la biomasse. Elles ne peuvent qu'être piégées par le floc biologique ou sortir du système épuratoire par l'eau traitée. Ce concept de conservation du flux minéral existe dans tous les procédés d'épuration.

Modèle Eckenfelder

Le modèle d'Eckenfelder donne la production de boues par l'expression :

$$P = Smin + Sdur + aLe - bS_V + Seff$$

avec:

⇒ $Smin = 0,3 \times \text{flux } MES_{EB} = 0,3 \times 180 = 54 \text{ kg.j}^{-1}$

⇒ $Sdur = 0,25 \times 0,7 \times \text{flux } MES_{EB} = 0,175 \times 180 = 31,5 \text{ kg.j}^{-1}$

⇒ $aLe = 0,6 \times \text{flux } DBO_5 = 0,6 \times 160 = 96 \text{ kg.j}^{-1}$

⇒ $bS_V = 0,055 \times [MS]_{BA} \times (\frac{MVS}{MS})_{BA} \text{ volume BA} = 72,75 \text{ kg.j}^{-1}$

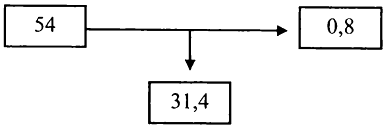
⇒ $Seff = [MES]_{ET} \times Q = 0,01 \times 400 = 4 \text{ kg.j}^{-1}$

donc $P = 54 + 31,5 + 96 - 72,75 - 4 = 104,75 \text{ kg.j}^{-1}$ exprimée en MS.

avec $MM_{EB} = 54 \text{ kg.j}^{-1}$ $MM_{BOUES} = P \times 0,3 = 104,75 \times 0,3 = 31,4 \text{ kg.j}^{-1}$ car $(\frac{MVS}{MS})_{BA} = 0,7$

et $MM_{ET} = Seff \times 0,2 = 4 \times 0,2 = 0,8 \text{ kg.j}^{-1}$ car $(\frac{MVS}{MS})_{ET} = 0,8$

On a donc



L'égalité $MM_{EB} = MM_{BOUES} + MM_{ET}$ ⇒ 54 = 31,4 + 0,8 n'est pas respectée. La conservation du flux minéral n'est pas correcte. Le modèle d'Eckenfelder ne convient pas aux stations faible charge.

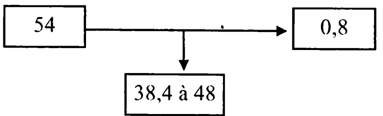
Modèle CGE-VIVENDI

On a $P = (0,8 \text{ à } 1)Le = (0,8 \text{ à } 1) \times 160 = 128 \text{ à } 160 \text{ kg MS.j}^{-1}$

avec $MM_{EB} = 54 \text{ kg.j}^{-1}$ et $MM_{BOUES} = (128 \text{ à } 160) \times 0,3 = 38,4 \text{ à } 48 \text{ kg.j}^{-1}$

$MM_{ET} = 0,8 \text{ kg.j}^{-1}$ avec les mêmes rapports $\frac{MVS}{MS}$ que précédemment

On a donc :



L'égalité $MM_{EB} = MM_{BOUES} + MM_{ET}$, en l'occurrence 54 = (38,4 à 48) + 0,8 n'est pas respectée. Elle est seulement approchée (54 ≠ 48,8). L'approximation est meilleure si on prend en compte la DBO_5 éliminée dans le système d'épuration soit ΔLe. Néanmoins, la formule s'applique aux faibles charges.

Modèle ASTEE - CIRSEE

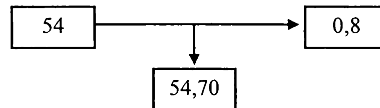
L'expression de la production de boues est : $P = Smin + Sdur + (0{,}83 + 0{,}2\ logCm)Le - Seff$

$\Rightarrow$ $Smin = 54\ kg.j^{-1}$ et $Sdur = 31{,}5\ kg.j^{-1}$ et $Seff = 4\ kg.j^{-1}$
$\Rightarrow$ $(0{,}83 + 0{,}2logCm)Le = (0{,}83 + 0{,}2 \times \log 0{,}1)160 = 100{,}8\ kg.j^{-1}$

donc $P = 54 + 31{,}5 + 100{,}8 - 4 = 182{,}3\ kg\ MS.j^{-1}$

avec $MM_{EB} = 54\ kg.j^{-1}$ et $MM_{BOUES} = 182{,}3 \times 0{,}3 = 54{,}70\ kg.j^{-1}$
$MM_{ET} = 0{,}8\ kg.j^{-1}$ avec les mêmes rapports $\frac{MVS}{MS}$ que précédemment

On a donc :



L'égalité $MM_{EB} = MM_{BOUES} + MM_{ET}$, en l'occurrence (54 = 54,70 + 0,8) est respectée. Seul le modèle ASTEE-CIRSEE rend compte de la conservation du flux minéral. Celui de la société VIVENDI est proche et a le mérite d'être très simple. La formule d'Eckenfelder est à proscrire pour les installations à faible charge.

C La cinétique de disparition du substrat (en l'occurrence la DBO_5) au sein d'une station à boues activées en moyenne charge massique suit l'équation :

$$L = L_0 e^{-kt} \text{ avec } k = \frac{\mu_0 B_0}{YK_L}$$

- Calculer le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.

Le temps de demi-réaction, c'est à dire $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel la concentration de L est égale à la moitié de sa valeur initiale soit $L = \frac{L_0}{2}$.

On a donc $L = L_0 e^{-kt_{1/2}}$ notée (1) On pose $L = \frac{L_0}{2}$.

L'égalité (1) devient :

(1) $\Rightarrow$ $\frac{L_0}{2} = L_0 e^{-kt_{1/2}}$ ce qui est équivalent à $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$

(1) $\Rightarrow$ $kt_{1/2} = \ln 2$ donc on a $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale L_0. Ceci est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.

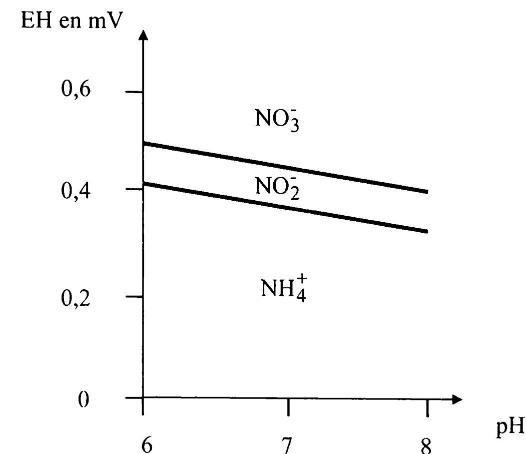
Dans le cas d'une station en forte charge massique, la disparition de la DBO_5 ou d'une autre pollution suit l'équation suivante : $L_0 - L = kt$ avec $k = \frac{\mu_0 B_0}{Y}$.

En posant $L = \frac{L_0}{2}$ $\Rightarrow$ $\frac{L_0}{2} = kt_{1/2}$ en conséquence, on a $t_{1/2} = \frac{L_0}{2k}$

La vitesse de disparition de la pollution dépend de la concentration initiale. Le pourcentage d'élimination est directement proportionnel au temps de séjour au sein du système d'épuration.

D Le diagramme potentiel-pH de Buswell permet de définir les caractéristiques d'oxydoréduction d'un milieu quelconque et d'en préciser les potentialités d'existence du phénomène de nitrification-dénitrification.

La représentation simplifiée est la suivante :



- A partir de l'équation de Nernst, écrire l'équation générale des obliques. Interpréter.
- Ecrire l'équation correspondant au potentiel EH pour le couple (NO_2^-, NH_4^+).
- Calculer la valeur de EH de ce couple, pour pH = 7, dans les deux cas suivants :
  - $[NO_2^-] = [NH_4^+]$ et $[NO_2^-] = 100\,[NH_4^+]$
- Mêmes questions pour le couple (NO_3^-, NO_2^-). Conclure.

Données : - $E^0(NO_2^- / NH_4^+) = +0{,}897\ V$ - $E^0(NO_3^- / NO_2^-) = +0{,}94\ V$

Equation des obliques

On a la réaction : a oxydant + ne$^-$ $\rightleftharpoons$ b réducteur

L'équation de Nernst s'écrit : $E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox]^a}{[red]^b} \Rightarrow E = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[ox]^a}{[red]^b}$

En effet, en prenant les logarithmes décimaux, on a à 25 °C soit 298 K, avec R = 8,31 et F = 96500, l'expression suivante : $\frac{RT}{nF}\ln\frac{[ox]^a}{[red]^b} = \frac{2,3 \times 8,31 \times 298}{96500\,n}\log\frac{[ox]^a}{[red]^b} = \frac{0,06}{n}\log\frac{[ox]^a}{[red]^b}$.

L'équation de réaction chimique $H_2 = 2\,H^+ + 2e^-$ permet d'expliciter le système potentiel-pH.

Pour cet équilibre, on a $E = \frac{0,06}{n}\log\frac{[H^+]^2}{[H_2]} = \frac{0,06}{2}\log[H^+]^2 + \frac{0,06}{2}\log\frac{1}{[H_2]}$ notée (1)

On pose rH comme étant le cologarithme de la pression d'équilibre d'H_2 dans le milieu, on obtient donc: $rH = -\log[H_2] = \log\frac{1}{[H_2]}$.

(1) $\Rightarrow$ $E = \frac{0,06}{2}\log[H^+]^2 + \frac{0,06}{2}rH = 0,06\log[H^+] + \frac{0,06}{2}rH$ avec $pH = -\log[H^+]$

(1) $\Rightarrow$ $E + 0,06\,pH = \frac{0,06}{2}rH$ ce qui équivaut à $rH = \frac{E}{0,03} + 2pH$

L'équation globale des obliques est donc $rH = \frac{E}{0,03} + 2pH$.

Ces droites correspondent à l'équiconcentration des formes oxydées et réduites des couples considérés.

Couple NO_2^- / NH_4^+

L'équation de la réaction chimique s'écrit : $NO_2^- + 8\,H^+ + 6\,e^- = NH_4^+ + 2\,H_2O$

L'équation de Nernst s'écrit $E = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[ox]^a}{[red]^b} = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[NO_2^-][H^+]^8}{[NH_4^+]}$ avec n = 6

On a donc : $E = E^0 + 8(\frac{0,06}{6}\log[H^+]) + \frac{0,06}{6}\log\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]} = 0,897 + 0,08\log[H^+] + 0,01\log\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]}$

Premier cas : On a équiconcentration, c'est à dire : $[NO_2^-] = [NH_4^+] \Rightarrow \log\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]} = 0$

L'expression devient $E = 0,897 - 0,08\,pH = 0,897 - (0,08 \times 7) = +\,0,337$ V

Deuxième cas :

On a le rapport des concentrations égal à : $[NO_2^-] = 100[NH_4^+] \Rightarrow \log\frac{[NO_2^-]}{[NH_4^+]} = 2$

L'expression devient $E = 0,897 - (0,08 \times 7) + (0,01 \times 2) = +\,0,357$ V

Une augmentation de + 0,02 V permet de faire disparaître la quasi-totalité de la forme réduite ammonium.

Couple NO_3^- / NO_2^-

L'équation chimique de la réaction s'écrit : $NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- = NO_2^- + H_2O$

L'équation de Nernst s'écrit $E = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[ox]^a}{[red]^b} = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[NO_3^-][H^+]^2}{[NO_2^-]}$ avec n = 2

On a donc : $E = E^0 + 2(\frac{0,06}{2}\log[H^+]) + \frac{0,06}{2}\log\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} = 0,94 + 0,06\log[H^+] + 0,03\log\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]}$

Premier cas : On a équiconcentration, c'est à dire : $[NO_3^-] = [NO_2^-] \Rightarrow \log\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} = 0$

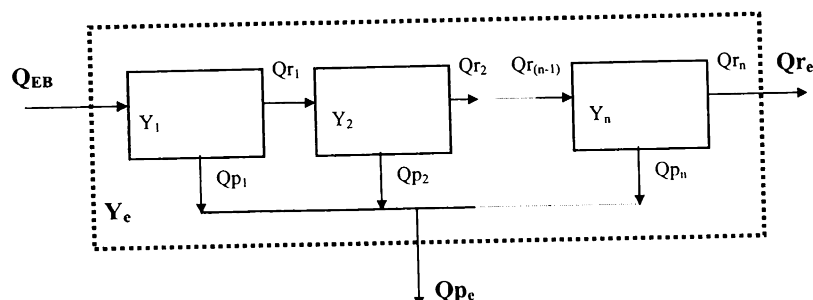
L'expression devient $E = 0,94 - 0,06\,pH = 0,94 - (0,06 \times 7) = +\,0,52$ V

Deuxième cas : On a le rapport des concentrations égal à : $[NO_3^-] = 100[NO_2^-] \Rightarrow \log\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]} = 2$

L'expression devient $E = 0,94 - (0,06 \times 7) + (0,03 \times 2) = +\,0,58$ V

Une augmentation de + 0,06 V permet de faire disparaître la quasi-totalité de la forme nitrite en faveur des nitrates. La connaissance de ces seuils autorise l'optimisation du phénomène nitrification et dénitrification au sein d'un bassin unique. La régulation rédox s'impose. En effet, elle apporte la connaissance des moments de disparition successive de la forme ammonium lors de la phase d'aération et des nitrates lors de l'anoxie. Une différence aussi faible de 0,06 V n'est évidemment pas discernable au sein d'un bassin d'aération. En effet, la composition de la liqueur mixte ainsi que les réponses des sondes rédox ne le permettent pas.

E On se propose d'étudier l'association de plusieurs modules de membranes sur une ligne de production d'eau potable par osmose inverse. Ces modules sont en série sur le circuit rétentat. La configuration est la suivante :



- Donner l'expression du rapport $\dfrac{Qr_2}{Q_{EB}}$.
- Généraliser ce résultat au rapport $\dfrac{Qr_e}{Q_{EB}}$.

En déduire une expression générale du rendement Ye du module équivalent.

- Calculer Y_e, Qr_e et Qp_e avec les données suivantes :
  - $Y_1 = 80\ \%$ - $Y_2 = 40\ \%$ - $Y_3 = 20\ \%$ - $Q_{EB} = 5\ m^3.h^{-1}$
- Calculer Q_{EB}, Y_1, Y_2 et Y_e en considérant les données suivantes :
  - $Qp_1 = 3\ m^3.h^{-1}$ - $Qr_2 = 0{,}3\ m^3.h^{-1}$ - $Qp_1 + Qp_2 = 3{,}2\ m^3.h^{-1}$

Note : On suppose qu'il n'existe pas de recirculation dans l'intégralité du problème.

L'association de n modules caractérisés par leur rendement Yi peut être assimilée à un seul de rendement Ye donnant lieu au débit de perméat global Qpe et au débit de rétentat Qre.

Il faut supposer que le taux de conversion (rendement en eau) Y est stable pour un module considéré et ne varie donc pas avec le temps (en fait, en fonction du colmatage réversible, le débit de perméat diminue en fonction du temps). On néglige les phénomènes de colmatage. La pression de service est également constante.

Par définition, on a $Y_1 = \dfrac{Qp_1}{Q_{EB}} \Rightarrow Y_1 = \dfrac{Q_{EB} - Qr_1}{Q_{EB}} = 1 - \dfrac{Qr_1}{Q_{EB}} \Rightarrow \dfrac{Qr_1}{Q_{EB}} = 1 - Y_1$

On a donc $Qpe = Qp_1 + Qp_2 + Qp_3 + \ldots\ldots + Qp_n = \sum_{i=n}^{n} Qp_i$

Le rapport $\dfrac{Qr_2}{Q_{EB}}$ s'écrit sous la forme : $\dfrac{Qr_2}{Qr_1} \times \dfrac{Qr_1}{Q_{EB}} = (1 - Y_1)(1 - Y_2)$

En conséquence, on peut généraliser : $\dfrac{Qre}{Q_{EB}} = (1 - Y_n)(1 - Y_{n-1})\ldots\ldots(1 - Y_2)(1 - Y_1) = \prod_{i=n}^{n}(1 - Y_n)$

Le rendement Y_e du module équivalent s'écrit alors :

$$Y_e = \frac{Qp_e}{Q_{EB}} = \frac{Q_{EB} - Qr_e}{Q_{EB}} = 1 - \frac{Qr_e}{Q_{EB}} = 1 - \prod_{i=n}^{n}(1 - Y_n)$$

Application n°1

On a donc

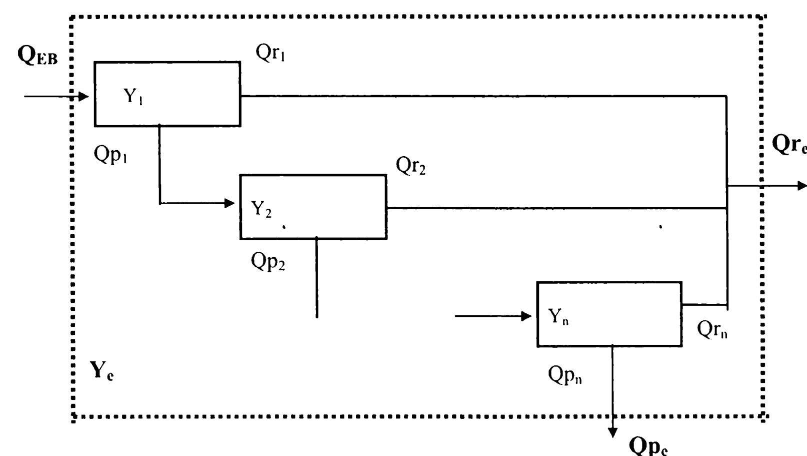
- $Y_e = 1 - \prod_{i=n}^{n}(1 - Y_n) = 1 - [(1-0{,}8)(1-0{,}4)(1-0{,}2)] = 0{,}904 = 90{,}4\ \%$.
- $Qpe = Q_{EB} \times Y_e = 5 \times 0{,}904 = 4{,}52\ m^3.h^{-1}$
- $Qre = Q_{EB} - Qp_e = 5 - 4{,}52 = 0{,}48\ m^3.h^{-1}$

Application n°2

On a donc

- $Qp_2 = 3{,}2 - Qp_1 = 3{,}2 - 3 = 0{,}2\ m^3.h^{-1}$ car $Qp_e = Qp_1 + Qp_2$
- $Qr_1 = Qp_2 + Qr_2 = 0{,}5\ m^3.h^{-1}$ donc $Q_{EB} = Qp_1 + Qr_1 = 3 + 0{,}5 = 3{,}5\ m^3.h^{-1}$
- $Y_1 = \dfrac{Qp_1}{Q_{EB}} = \dfrac{3}{3{,}5} = 0{,}857 = 85{,}7\ \%$ et $Y_2 = \dfrac{Qp_2}{Qr_1} = \dfrac{0{,}2}{0{,}5} = 0{,}4 = 40\ \%$
- $Ye = 1 - [(1 - Y_1)(1 - Y_2)] = 1 - [(1 - 0{,}857)(1 - 0{,}4)] = 0{,}9142 = 91{,}4\ \%$

F On étudie une association de plusieurs modules en série sur le circuit perméat.



- Donner l'expression Y_e du module équivalent en fonction des Y_i de chaque unité.

- Calculer Y_e, Qr_e et Qp_e en considérant les données suivantes :
  - $Y_1 = 0,8$ - $Y_2 = 0,4$ - $Y_3 = 0,2$ - $Q_{EB} = 5\ m^3.h^{-1}$
- Comparer ces résultats avec ceux calculés au problème F.

L'association de n modules caractérisés chacun par leur rendement Y_i peut être assimilée à un seul module de rendement Y_e.

On a $$Qr_e = \sum_{i=n}^{n} Q_r = Qr_1 + Qr_2 + Qr_3 + ...+ Qr_n$$

On a affaire ici à un rendement de plusieurs machines en série. Il est donc égal au produit des rendements unitaires, soit :

$$Y_e = Y_1 \times Y_2 \times Y_3 \times ....\times Y_n = \prod_{i=n}^{n} Y_i$$

Le rendement en eau du système est égal à $Ye = \dfrac{Qp_e}{Q_{EB}}$ donc $Qp_e = Q_{EB} \prod_{i=n}^{n} Y_i$

Application numérique

- $Y_e = Y_1 \times Y_2 \times Y_3 = 0,8 \times 0,4 \times 0,2 = 0,064$

- $Qp_e = Q_{EB} \prod_{i=n}^{n} Y_i = 5 \times 0,064 = 0,32\ m^3.h^{-1}$

- $Qr_e = Q_{EB} - Qp_e = 5 - 0,32 = 4,68\ m^3.h^{-1}$

Comparaison entre les deux systèmes

	Série rejet (problème F)	Série perméat (problème G)
Y_e en %	90,4	6,4
Qp_e en $m^3.h^{-1}$	4,52	0,32
Qr_e en $m^3.h^{-1}$	0,48	4,68

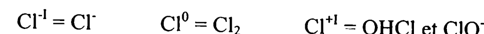
Le faible rendement de la série perméat est compensé par une extrême qualité de l'eau filtrée. Dans les industries très pointues, ce système a sa raison d'être. Au contraire, la série rejet est adaptée pour une production massive d'eau filtrée. Il est à noter que la mise en place d'une recirculation de rétentat permet d'augmenter les rendements.

G En prenant une concentration totale molaire des espèces chimiques, établir le diagramme potentiel du chlore.
Les formes à considérer sont Cl_2, OHCl, ClO^- et Cl^-.
On appliquera la formule de Nernst, soit $E = E^0 + \dfrac{0,06}{n}\log\dfrac{[ox]^a}{[red]^b}$

Données :
- $E^0\ (OHCl / Cl_2) = + 1,63\ V$ - $E^0\ (Cl_2 / Cl^-) = + 1,4\ V$ - $E^0\ (OHCl/Cl^-) = + 1,49\ V$

(Problème inspiré du Ravaille - Didier édition Baillière)

Les nombres d'oxydation permettent de préciser les formes mises en jeu, à savoir :

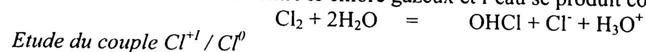


$Cl^{-1} = Cl^-$ $Cl^0 = Cl_2$ $Cl^{+1} = OHCl$ et ClO^-

Il n'y a pas de formation de précipité lors des réactions chimiques. En conséquence, on peut écrire :

$\Rightarrow$ $C = \text{concentration totale} = [Cl^{-1}] + [Cl^0] + [Cl^{+1}] = [Cl^-] + 2[Cl_2] + [OHCl] + [ClO^-]$

La réaction de dismutation entre le chlore gazeux et l'eau se produit comme suit :



$$Cl_2 + 2H_2O = OHCl + Cl^- + H_3O^+$$

Etude du couple Cl^{+1} / Cl^0

L'équation de réaction chimique s'écrit :



$$2\ OHCl + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cl_2 + 2\ H_2O$$

L'équation de Nernst donne $$E_1 = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[ox]^a}{[red]^b} = 1,63 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[OHCl]^2[H^+]^2}{[Cl_2]} \quad (1)$$

Au niveau des lignes frontières entre les différentes espèces considérées du diagramme potentiel-pH, on a équiconcentration des formes oxydées et réduites.

On peut donc écrire : $[Cl^{+1}] = [Cl^0] = \dfrac{C}{2}$ soit $[OHCl] = \dfrac{C}{2}$ et $[Cl_2] = \dfrac{C}{4}$

En effet, la relation stoechiométrique de la réaction s'écrit : n OHCl = 2 n Cl_2.

$$(1) \Rightarrow \quad E_1 = 1,63 + 0,03\log\frac{(\frac{C^2}{4})x(H^+)^2}{\frac{C}{4}} = 1,63 + 0,03\log C - 0,06\ pH$$

avec C = 1, donc $E = 1,63 - 0,06\ pH$

Etude du couple Cl^0 / Cl^{-1}

L'équation de réaction chimique s'écrit :



$$Cl_2 + 2\ e^- = 2\ Cl^-$$

En suivant le même raisonnement que précédemment, on peut écrire :

$$E_2 = E^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \quad \text{équation notée (2)}$$

Sur la ligne frontière, on a équiconcentration, donc on peut écrire :

$[Cl^0] = [Cl^{-1}] = \dfrac{C}{2}$ $[Cl_2] = \dfrac{C}{4}$ $[Cl^-] = \dfrac{C}{2}$ car on a $2n\ Cl_2 = n\ Cl^-$

En remplaçant ces expressions dans l'équation (2), on obtient :

$$(2) \Rightarrow \quad E_2 = 1{,}4 + 0{,}03 \log \frac{\frac{C}{4}}{\frac{C^2}{4}} = 1{,}4 + 0{,}03 \log \frac{1}{C} = 1{,}4 - 0{,}03 \log C = 1{,}4 \qquad \text{car } C = 1$$

Le point d'intersection des deux courbes quantifiées par les équations (1) et (2) caractérise une valeur de pH, soit :

$$E_1 = E_2 \Rightarrow 1{,}63 - 0{,}06\ pH = 1{,}4 \Rightarrow \qquad pH = 3{,}83$$

La forme gazeuse Cl_2 n'est stable que des valeurs de pH ≤ 3,83. Pour des pH ≥ 3,83, il faut étudier le couple Cl^{+1} / Cl^{-1}.

Etude du couple Cl^{+1} / Cl^{-1}

L'équation de réaction chimique s'écrit : $OHCl + H^+ + 2e^- \; = \; Cl^- + H_2O$

L'équation de Nernst donne $E = E^0 + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{[OHCl][H^+]}{[Cl^-]}$ avec pKa d'OHCl = 7,5

On doit étudier les valeurs du potentiel pour des valeurs de pH supérieures et inférieures à 7,5.

Si pH ≥ 7,5 on a $[ClO^-] = [Cl^-] = \frac{C}{2}$ avec $Ka = \frac{[ClO^-][H^+]}{[OHCl]}$ d'où $[OHCl] = \frac{[H^+]}{Ka}\frac{C}{2}$

On en tire les valeurs de E, soient : $E = 1{,}72 - 0{,}06\ pH$ ⇒ E = 1,27 V si pH = 7,5
⇒ E = 1,12 V si pH = 10

Si pH ≤ 7,5 on a $[OHCl] = [Cl^-] = \frac{C}{2}$

On en tire les valeurs de E, soient : $E = 1{,}49 - 0{,}03\ pH$ ⇒ E = 1,49 V si pH = 0
⇒ E = 1,27 V si pH = 7,5

Dans un souci de simplification, on peut résumer les différentes formes de l'élément chlore en fonction des valeur remarquables du pH dans le tableau ci-après.

	pH = 2	pH = 3,45 (pK_1)	pH = 6	pH = 7,5 (pK_2)	pH = 10
$[Cl_2]$	100 %	50 %	0 %	-	-
[HOCl]	0 %	50 %	100 %	50 %	0 %
$[ClO^-]$	-	-	0 %	50 %	100 %

Il est donc confirmer qu'il ne faut en aucun cas verser de l'acide dans une solution d'eau de Javel sous peine d'une émanation fort dangereuse de gaz dichlore. Il est à noter que ce composé fut employé comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale les 22 et 24 Avril 1915 à Ypres faisant 3000 morts chez les alliés franco-britanniques. L'autre gaz de composition rappelant le dichlore est le phosgène de formule $COCl_2$ utilisé à Verdun en 1916. Le grand spécialiste allemand des gaz de combat fut Fritz Haber prix Nobel de chimie en 1919 pour la synthèse de l'ammoniac.

H On se propose d'étudier la gestion des boues au sein d'une station d'épuration à boues activées. La file eau est constituée d'un bassin d'aération suivie d'un clarificateur.

- Calculer la charge hydraulique superficielle et la charge au radier au niveau du clarificateur. Conclure.
- Vérifier la décantabilité de la boue arrivant sur cet ouvrage.
- Calculer le débit optimal de recirculation des boues. Le comparer avec le débit réel.
- Calculer le débit optimal d'extraction des boues. Le comparer avec le débit réel.

Données :

- V_{30} dilution au 1/2 = 170 mL
- $[MS]_{BA} = 5\ g.L^{-1}$
- Surface clarif = 182 m^2
- [MS]recirculées = 10 $g.L^{-1}$
- Qrecir = 480 $m^3.j^{-1}$
- Qext = 25 $m^3.j^{-1}$
- V_S floc = 40 $cm.h^{-1}$
- $Qp_{EB} = 42\ m^3.h^{-1}$
- Qm = 650 $m^3.j^{-1}$
- Production boues en MS = 287 $kg.j^{-1}$

(Extrait BTS métiers de l'eau session 98)

Calcul des charges hydraulique et au radier

On a, par définition, $V = \frac{Q_P}{S} = \frac{42}{182} = 0{,}23\ m.h^{-1}$ or, on a Vs floc = 0,4 $m.h^{-1}$

donc, Vs ≥ Vascensionnelle ⇒ le floc décantera avant de sortir de l'ouvrage.

La charge au radier est égale à $\frac{(R + Q_m)[MS]_{BA}}{S}$ - $R = \frac{480}{24} = 20\ m^3.h^{-1}$ - $Qm = \frac{650}{24} = 27\ m^3.h^{-1}$

⇒ charge au radier $= \frac{(20 + 27)(5)}{182} = 1{,}29\ kg.m^{-2}.h^{-1}$ exprimée en MS.

La charge au radier doit être inférieure à 5. La valeur calculée est tout à fait correcte. Le risque de sortie de boues est très peu probable.

On a $IB = \frac{V_{30}\text{corrigé}}{[MS]_{BA}} = \frac{170 \times 2}{5} = 68\ mL.g^{-1}$. Cette valeur est inférieure à 120 $mL.g^{-1}$. Le volume occupé par un gramme de boues est compatible avec une bonne décantabilité.

Calcul du débit optimal de recirculation

On a le taux de recirculation r égal à $\frac{R}{Q_m} = \frac{[MS]_{BA}}{[MS]_{recir} - [MS]_{BA}} = \frac{5}{10 - 5} = 1$ soit $R = Q_m$

Le taux de recirculation r optimal est de 100 %, ce qui donne R = 27 $m^3.h^{-1}$. Or, le débit réel est de 20 $m^3.h^{-1}$. Il faut donc l'augmenter pour optimiser la recirculation.

Ce type de calculs doit être prévisionnel. En effet, les pompes de recirculation des boues doivent être dimensionnées pour permettre une fourchette de taux de recirculation. La structure de ces pompes tiennent compte du fait que la masse volumique des boues sédimentées est supérieure à 1.

Calcul du débit d'extraction

L'extraction réelle est égale à Qextraction x [MS]recirculées = 25 x 10 = 250 kg de MS par jour.

Or, la production de boues est de l'ordre de 287 $kg.j^{-1}$. En conséquence, il faudrait augmenter légèrement le débit d'extraction.

I L'élimination des pesticides peut être réalisée en mettant en place le procédé CRISTAL qui associe l'adsorption sur CAP et ultrafiltration. L'installation comporte 8 blocs de 28 modules. Chacun d'entre eux est composé de 16000 fibres de 1,25 m de longueur unitaire et de 1 mm de diamètre. Le débit d'eau à traiter est de 2300 $m^3.h^{-1}$. Les rétrolavages des blocs d'ultrafiltration se déroule toutes les demi heure pendant 2 minutes à un débit d'eau de lavage (eau traitée) de 50 $m^3.h^{-1}$ par bloc évacuant 440 L d'eau chargée de CAP.

- Calculer le débit de la pompe d'injection de la suspension de CAP pour avoir un traitement de 5 mg de CAP par litre d'eau brute.
- Déterminer le taux de conversion au niveau de l'installation et de la membrane.
- Déterminer la vitesse du passage du perméat à travers la membrane.
- Montrer que la concentration de CAP dans les fibres dépasse 1,5 $g.L^{-1}$ au moment de la mise en route des lavages.
- Calculer la perte quotidienne d'eau entraînée par les lavages et la consommation journalière de CAP.

Données :
- Surface totale développée = 14000 m^2 - Qrétentat = 24 $m^3.h^{-1}$ par module
- Qperméat = 10 $m^3.h^{-1}$ - Concentration Suspension CAP injectée = 10 $g.L^{-1}$

(Extraits BTS Métiers Eau 2007)

Calcul débit pompe CAP

Par définition, on a $$Qpompe = \frac{\text{Taux traitement}.Q_{EB}}{[CAP]} = \frac{5.2300}{10} = 1150\ L.h^{-1} = 1{,}15\ m^3.h^{-1}$$

Calcul taux conversion

On a Q_{EB} unitaire $$\frac{Q_{EB\ total}}{\text{Nombre modules}} = \frac{2300}{8.28} = 10{,}3\ m^3.h^{-1} \text{ par module}$$

On a taux conversion module = $$Y = \frac{Q_{perméat}}{Q_{EB}\ \text{unitaire}} = \frac{10}{10{,}3} = 0{,}971 = 97{,}1\ \%$$

On a taux conversion membrane = $$Y = \frac{Q_{perméat}}{Q_{EB}\ \text{unitaire} + Q_{rétentat}} = \frac{10}{10{,}3+24} = 0{,}291 = 29{,}1\ \%$$

Calcul vitesse passage perméat

Par définition, $$\text{vitesse} = \frac{Q_{perméat\ total}}{\text{Surface totale}} = \frac{Q_{perméat\ unitaire}.\text{Nombre modules}}{\text{Surface totale}} = \frac{10.28.8}{14000} = 0{,}16\ m.h^{-1}$$

Concentration CAP dans les fibres

Le rétrolavage se déroule toutes les demi heure et dure 2 minutes donc la durée de filtration est de 28 mn soit 0,467 h.

Pour répondre à la question, il faut calculer la quantité de CAP injecté par rapport au volume des fibres ce qui correspond à la concentration de CAP et ce par module.
Soit Quantité CAP injectée = Q_{EB} unitaire. taux CAP. durée filtration = 10,3.5. 0,467 = 24 g

V_{module} = nombre fibres. vol fibre = nombre. longueur. $rayon^2$. Π = $16000.1{,}25.(0{,}5.10^{-3})^2.\Pi$
Donc $V_{module} = 0{,}0157\ m^3 = 15{,}7\ L$

En conséquence, [CAP] module avant lavage = $$\frac{\text{Quantité CAP injectée}}{V_{module}} = \frac{24}{15{,}7} = 1{,}53\ g.L^{-1}$$

Calcul perte en eau

Pertes en eau = Qlavage. nombre blocs. temps lavage = $50.8.(\frac{4}{60}).24 = 640\ m^3.j^{-1}$

Consommation CAP = quantité totale CAP injectée par jour notée (1)
(1) ⇒ quantité CAP par module.nombre total modules.24 = 24.2.8.28.24 = 258048 $g.j^{-1}$ = 258 $kg.j^{-1}$

Note : 2 car on injecte 24 g par demi heure donc (24.2) par heure et 24 pour ramener au jour.

Il est à noter que le procédé CRISTAL permet de réduire le taux de chloration dans le réseau de distribution. En effet, la diminution de la demande à court terme et long terme en dichlore provient de l'élimination des matières organiques adsorbées par le CAP et des micro-organismes retenus par l'ultrafiltration.
Il est à noter que la concentration de COT (carbone organique total) en sortie d'usine de potabilisation doit être au maximum de 1 $mg.L^{-1}$ pour être assuré que toute reviviscence bactérienne sur le réseau sera limitée.

J Une usine de dépollution implantée dans une station de sports d'hiver traite un débit d'eau brute de 1799 $m^3.h^{-1}$. Cette installation présente une filière de traitement de type biofiltration à deux étages constituée en série de 3 Biofor C destinés à traiter la pollution carbonée puis de 4 Biofor C + N dédiés à la nitrification.

- Calculer pour chaque Biofor C et C + N la vitesse de filtration en haute saison.

- Calculer la vitesse de l'air dans chaque type de biofiltres.
- Déterminer le débit total d'air en haute saison dans les différents biofiltres.

Données :
- Surface unitaire biofiltre = 20 m^2 - Hauteur biolite = 2,5 m
- Haute saison = 3 C et 4 C + N en service - $[DBO_5]_{entrée}$ biofor C = 150 $mg.L^{-1}$
- $[DBO_5]_{entrée}$ biofor C + N = 10 $mg.L^{-1}$ - [Nnitrifié] = 29,5 $mg.L^{-1}$
- Vitesse air Biofor C = $\dfrac{0{,}8.[DBO_5]_{EB}.\text{vitesse filtration}}{\eta \text{ transfert } O_2.[O_2]\text{air}}$
- Vitesse air Biofor C + N = $\dfrac{(0{,}8.[DBO_5]_{EB}+4{,}5[N_{nitrifié}]).\text{vitesse filtration}}{\eta \text{ transfert } O_2.[O_2]\text{air}}$
- $\eta_{transfert\ O2}$ Biofor C = 25 % - $\eta_{transfert\ O2}$ Biofor C + N = 20 %

(Extraits BTS Métiers eau 2006)

Calcul vitesse filtration

$\Rightarrow$ Vitesse Biofor C = $\dfrac{Q_{EB}\text{horaire}}{\text{Nombre Biofor.Surface unitaire}} = \dfrac{75}{3.20} = 1{,}25\ m.h^{-1}$

$\Rightarrow$ Vitesse Biofor C + N = $\dfrac{Q_{EB}\text{horaire}}{\text{Nombre Biofor.Surface unitaire}} = \dfrac{75}{4.20} = 0{,}93\ m.h^{-1}$

Les biofiltres Biofor C + N ont pour vocation d'assurer la nitrification. Or, ce phénomène biochimique autotrophe se caractérise par une cinétique faible ce qui nécessite un temps de contact plus important d'où une vitesse plus faible qu'au niveau des Biofor C dévolus à l'élimination de la pollution carbonée phénomène hétérotrophe.

Calcul vitesse air – Débit total air

On a $[O_2]$air = $\dfrac{1000.\%O_2\text{ air}}{\text{Volume molaire}} MO_2 = \dfrac{1000.0{,}2}{22{,}4}.32 = 285\ gO_2.m^{-3}$

$\Rightarrow$ Vitesse air Biofor C = $\dfrac{0{,}8.150.1{,}25}{0{,}25.285} = 2{,}1\ m.h^{-1} = 2{,}1\ m^3.m^{-2}.h^{-1}$

$\Rightarrow$ Débit total air = Vitesse. Surface unitaire .Nombre biofiltres = 2,1.20.3 = 126 $Nm^3.h^{-1}$

$\Rightarrow$ Vitesse air Biofor C + N = $\dfrac{(0{,}8.10 + 4{,}5.29{,}5)0{,}93}{0{,}2.285} = 2{,}3\ m.h^{-1} = 2{,}3\ m^3.m^{-2}.h^{-1}$

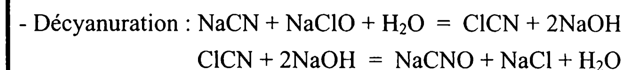
$\Rightarrow$ Débit total air = Vitesse. Surface unitaire .Nombre biofiltres = 2,3.20.4 = 184 $Nm^3.h^{-1}$

K Une usine de dépollution en fonction 8 h par jour et 5 jours par semaine traite un effluent industriel contenant du chrome VI et du cyanure CN^-. Le traitement se compose en deux files eau distinctes car les conditions physico-chimiques d'élimination des deux éléments sont différentes. En effet, la déchromatation se déroule à pH acide

avec injection de bisulfite de sodium $NaHSO_3$ alors que la décyanuration exige un milieu fortement basique de l'ordre de pH 12 et de l'eau de Javel comme réactif.

- Calculer le flux journalier de Cr VI sortant de la station de détoxication. En déduire la masse de Cr III formée.
- Calculer le taux de traitement en $NaHSO_3$. En déduire le débit de la pompe doseuse.
- Déterminer le volume annuel nécessaire de bisulfite de sodium. En déduire la fréquence annuelle de remplissage de la bâche de ce réactif.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation du cyanure.
- Calculer le volume d'eau de Javel nécessaire à l'oxydation de 1 g de cyanure. En déduire le débit de la pompe de Javel et les besoins annuels.

Données :
- $Q_{EB} = 4\ m^3.j^{-1}$ - $[Cr^{6+}]_{EB} = 2\ g.L^{-1}$ - $[Cr^{6+}]_{ET} = 0{,}02\ mg.L^{-1}$
- $[CN^-]_{EB} = 8\ g.L^{-1}$ - $[CN^-]_{ET} = 0{,}064\ mg.L^{-1}$ - MM Cr = 52 $g.mol^{-1}$
- Eau de Javel à 30°chl - $[NaHSO_3] = 50\ g.L^{-1}$ - cuve $NaHSO_3$ = 5 m^3
- Déchromatation : $4H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 + 6HCl = 2Cr_2(SO_4)_3 + 6NaCl + 10H_2O$



- Décyanuration : $NaCN + NaClO + H_2O = ClCN + 2NaOH$

$ClCN + 2NaOH = NaCNO + NaCl + H_2O$

(Extraits modifiés BTS Métiers eau 2005)

Calcul du flux de Cr VI - Masse de boues Cr III

On a flux $Cr^{6+} = [Cr^{6+}]Q_{EB} = 2.4 = 8\ kg.j^{-1}$ or rapport massique $\dfrac{2Cr_2(SO_4)_3}{4H_2CrO_4} = \dfrac{784}{472} = 1{,}66$

En utilisant les rapports stœchiométriques, on peut écrire à l'équivalence :

$\Rightarrow \dfrac{nH_2CrO_4}{4} = \dfrac{nCr_2(SO_4)_3}{2}$ donc $mCr_2(SO_4)_3 = 2\dfrac{mH_2CrO_4}{4MMH_2CrO_4}MMCr_2(SO_4)_3$ (1)

(1) $\Rightarrow mCr_2(SO_4)_3 = 2\dfrac{1}{4.472}.784 = 1{,}66$ g pour 1 g de H_2CrO_4

Donc masse de boues chromiques de type Cr III = 1,66.8 = 13,3 $kg.j^{-1}$

Taux de traitement $NaHSO_3$ – Débit de pompe

On a rapport massique $\dfrac{6NaHSO_3}{4Cr^{6+}} = \dfrac{624}{208} = 3 \Rightarrow$ il faut 3 g de$NaHSO_3$ pour éliminer 1 g de Cr^{6+}

Le taux de traitement en $NaHSO_3$ est donc de 6 $g.L^{-1}$

Débit de pompe = $\dfrac{\text{Taux traitement}.Q_{EB}}{[NaHSO_3]} = \dfrac{6}{0{,}05} = 120\ L.j^{-1}$ soit 15 $L.h^{-1}$

Volume nécessaire – Fréquence remplissage

Volume nécessaire = 0,120.4.52 = 25 $m^3.an^{-1}$ soit 5 remplissages par an

Equation bilan

En réalisant la somme des deux équations, on a : $NaCN + NaClO = NaCNO + NaCl$

Volume Eau Javel – Débit pompe

On a rapport massique $\frac{NaClO}{CN^-} = \frac{74,5}{26} = 2,86 \Rightarrow$ il faut 2,86 g de NaClO par g de CN^-

Ce qui correspond à nNaClO = $nCN^- \Rightarrow \frac{2,86}{MMNaClO} MMCl_2 = \frac{2,86}{74,5} 71 = 2,72$ g de Cl_2

Or, l'eau de Javel est à 30 °chl soit 3,17.30 = 95,1 $g.L^{-1}$ de $Cl_2 \Rightarrow$ volume = $\frac{2,72}{95,1} = 28,6$ mL pour oxyder 1 g de cyanure CN^-. Rappel : 1° chlorométrique = 3,17 $g.L^{-1}$ en dichlore

Avec débit pompe NaOCl = $[CN^-]Q_{EB}$.0,0286 = 8.4.28,6 = 915,2 L par jour

Les besoins annuels sont de 0,915.5.52 = 237,9 m^3 soit 238 m^3

L Un pilote traite par voie biologique aérobie du lisier de canard. Le procédé fonctionne en batch avec injection d'un litre de lisier pur mélangé à 3 litres d'eau de dilution par jour. Le rejet de l'eau traitée s'effectue au travers d'une infiltration après passage sur un filtre à sable.

- Justifier le choix d'une épuration biologique.
- Calculer la charge massique du pilote. Conclure.
- Donner l'âge de boues. Conclure.
- Déterminer les besoins théoriques en dioxygène.
- Calculer la masse de dioxygène réellement apportée par le système d'aération. Conclure.
- Calculer l'abattement en salmonelles à l'issue de la filtration.

Données :
- Volume bassin aéré = 100 L - $[MS]_{BA} = 10$ $g.L^{-1}$ - $[MVS]_{BA} = 8$ $g.L^{-1}$
- $Q_{surpresseur} = 1$ $Nm^3.h^{-1}$ - 4 $h.j^{-1}$ d'aération - $\eta_{transfert\ O2} = 30$ %
- Coefficient global transfert (CGT) = 30 %
- a' = 0,65 $kgO_2.kg^{-1}.DBO_5$ - b' = 0,07 $kgO_2.kg^{-1}.MVS.j^{-1}$ - c' = 70 %
- $N_{ammonifiable}$ = 95 % du NN_{orga} - $N_{assimilé}$ = 5 % de la DBO_5 à éliminer
- Volume filtre sable = 15 L
- $[Salmonelles]_{entrée\ sable} = 15000$ $UFC.mL^{-1}$ - $[Salmonelles]_{sortie\ sable} = 135$ $UFC.mL^-$

	DCO	DBO_5	MES	NK	NNO_3^-	NNO_2^-	NNH_4^+	Pt
Lisier pur	24	20	89	11,3	0,02	0	5,1	2
Eau filtrée	25	10	20	109	1,91	0,1	45	20

Les concentrations du lisier pur sont en $g.L^{-1}$ et celles de l'eau filtrée en $mg.L^{-1}$. Le pH du lisier est égal à 7,6.

(Extraits BTS Métiers Eau 2004)

Choix épuration biologique

Il faut étudier deux paramètres : rapport de biodégradabilité k égal à $\frac{DCO}{DBO_5}$ et le ratio C/N/P qui s'exprime sous forme de $DBO_5/NK/P_T$.

On a k = $\frac{DCO}{DBO_5} = \frac{24}{20} = 1,2 \Rightarrow$ effluent très biodégradable

Avec $DBO_5/NK/P_T$ = 20/11,3/2 soit 20000/11300/2000 équivalent à 100/56,5/10. En effet, on divise par 200 le premier membre pour ramener à 100 puis on divise par 200 chaque paramètre à savoir NK et P_T. Il faut que ce ratio soit de l'ordre de 100/5/1 dans le cas d'une biodégradation aérobie. Le rapport d'assimilation est respecté. On constate un excès d'azote et de phosphore qui nécessite un traitement spécifique.

En conclusion, l'épuration biologique est possible ce qui confirmé par le pH dont la valeur 7,6 est tout à fait compatible.

Calcul charge massique

$$Cm = \frac{Flux\ DBO_5}{Vol_{BA}.[MVS]_{BA}} = \frac{20.10^{-3}}{0,1.8} = 0,025\ kgDBO_5.j^{-1}.kg^{-1}MVS \Rightarrow \text{aération prolongée}$$

Calcul âge de boues

$$\text{Age de boues} = \frac{\text{Masse boues bassin}}{\text{Masse boues extraites}} = \frac{[MS]_{BA}.Vol_{BA}}{[MS]_{extraites} Vol_{extraites}} = \frac{100}{4} = 25 \text{ jours}$$

Avec $[MS]_{extraites} = [MS]_{BA} = 10$ $g.L^{-1}$

L'âge de boues élevé compatible avec une épuration de type aération prolongée.

Besoins théoriques en dioxygène

On a besoins en O_2 = a'Le + b'Sv + $4,3N_N - 2,85c'N_{DN}$
- a'Le = a'.flux DBO_5 = $0,65.20.10^{-3} = 13.10^{-3}$ kgO_2

- $b'S_V = b'.Vol_{BA}.[MVS]_{BA}$ = 0,07.8.0,1 = 56.10^{-3} kgO_2
- 4,3 N_N avec $N_N = NK_{EB} - N_{assimilé} - NK_{ET}$ notée (1) avec $N_{ammonifiable}$ = 95% $N_{organique}$

avec NK_{ET} négligeable soit (0,021.4) = 0,084 $g.j^{-1}$

(1) $\Rightarrow N_N = [(0,95(NK_{EB} - NNH_4^+{}_{EB}) + NNH_4^+{}_{EB} - 0,05\ DBO_{5EB}]$

(1) $\Rightarrow N_N = [0,95(11,3 - 5,1) + 5,1 - (0,05.20)] = 9,99$ $g.j^{-1}$ = $9,99.10^{-3}$ $kg.j^{-1}$

Donc $4{,}3\ N_N = 4{,}3.9{,}99.10^{-3} = 42{,}95.10^{-3}\ kgO_2.j^{-1}$

- $2{,}85c'N_{DN}$ avec $N_{DN} = N_N - NNO_3^-{}_{ET}$ avec NNO_3^- négligeable
donc $2{,}85c'N_N = 2{,}85.0{,}7.9{,}99.10^{-3} = 19{,}9.10^{-3}\ kgO_2.j^{-1}$

Donc besoins $O_2 \Rightarrow (13 + 56 + 42{,}95 - 19{,}9).10^{-3} = 92{,}05.10^{-3}\ kgO_2.j^{-1} = 92{,}05\ g.j^{-1}$

Masse d'O_2 réellement introduite

On a Volume O_2 introduit = $Q_{surpresseur}$. Temps fonctionnement. $\eta_{transfert\ O2}$. CGT notée (2)

(2) $\Rightarrow$ Volume O_2 introduit = $1 . 4 . 0{,}3 . 0{,}3 . 0{,}2 = 72\ L.j^{-1}$ d'O_2

Avec masse $O_2 = \dfrac{\text{Volume } O_2}{\text{Volume molaire}} MMO_2 = \dfrac{72}{22{,}4}.32 = 102{,}7\ gO_2.j^{-1}$

On peut constater que l'apport réel est supérieur aux besoins d'environ 10 %.

Abattement salmonelles

On a $\quad$ abattement = $\dfrac{\text{Salmonelles}_{\text{entrée}} - \text{Salmonelles}_{\text{sortie}}}{\text{Salmonelles}_{\text{entrée}}} = \dfrac{15000 - 135}{15000} = 99{,}1\ \%$

Avec $\quad$ Nombre log abattement = $\log\dfrac{N_0}{N_t} = \log\dfrac{15000}{135} = 2{,}04$ soit 2,04 Ulog d'abattement.

Le temps de séjour hydraulique de l'effluent au niveau du filtre à sable est très important, à savoir :
Temps séjour = $\dfrac{\text{Volume}}{Q} = \dfrac{15}{4} = 3{,}75$ jours.

Cette étape est une filtration sable à vitesse lente qui se déroule sur un filtre ouvert en aval du clarificateur sur les stations d'épuration qui en sont dotées. L'abattement est compris entre 2 et 3 Ulog sur *Escherichia coli*. L'investissement est de l'ordre de 600 euros HT par EH pour une installation de capacité de 120 kg $DBO_5.j^{-1}$.

INDEX ALPHABÈTIQUE

A

B

C

Dans la COLLECTION TECHNOSUP :

Niveau **A : Approche** | Niveau **B : Bases** | Niveau **C : Compléments**

calcul scientifique :
- VBA pour Excel. Bibliothèque mathématique avec applications pratiques 600 p. (C) — D. ROUX
- Faire des maths avec *Mathematica*. Initiation, thèmes d'étude 160 p. (B) — N. VERDIER
- Eléments d'analyse. Calcul différentiel et intégral 240 p. (A) — B. RADI, A. EL HAMI
- Mathématiques des sciences appliquées 216 p. (B) — Ph. GOLDNER
- Suites et séries. Cours et exercices corrigés 192 p. (B) — A-J. RIQUET
- Analyse harmonique. Cours et exercices 192 p. (B) — B. ROSSETTO
- Calcul scientifique avec *Matlab* 288 p. (C) — J. KOKO
- Modélisation et analyse des systèmes linéaires 224 p. (C) — J.F. MASSIEU, Ph. DORLÉANS
- Tenseurs, variations et milieux continus 288 p. (C) — J.-F. GANGHOFFER

mesure :
- Mesure physique et instrumentation 192 p. (A) — D. BARCHIESI
- Capteurs électrochimiques. Fonctionnement, utilisation, conception 288 p. (C) — C. GONDRAN, P. FABRY
- Systèmes d'acquisition de données 240 p. (B) — E. ETIEN
- Traitement des mesures. Interprétation, modélisation 384 p. (B) — R. JOURNEAUX
- Traitement statistique du signal 216 p. (C) — M. BARRET
- Analyse spectrale Cours Supélec 192 p. (C) — G. FLEURY

probabilités :
- Probabilités pour modéliser et décider 256 p. (A) — N. SAVY
- Calcul des probabilités 224 p. (B) — J-P. BOULAY
- Modélisation probabiliste pour l'ingénieur 312 p. (C) — A. SMOLARZ

statistiques :
- Statistique sans mathématique 224 p. (A) — J. BADIA, R. BASTIDA, J.R. HAÏT
- Assimiler et utiliser les statistiques 288 p. (A) — L. PIBOULEAU
- Statistiques et expérimentation en biologie 192 p. (A) — J-Cl. LABERCHE
- Statistique mathématique 360 p. (B) — J-P. BOULAY

mécanique quantique ::
- La mécanique quantique et ses applications Cours Supélec 224 p. (C) — A. et M.-F. CHARLIER

ondes, corpuscules :
- Ondes et matière 352 p. (C) — D. BARCHIESI, M. LAMY DE LA CHAPELLE
- Physique pour l'électronique. Corpuscule, onde, état quantique, structures 320 p. ((B) — A. et D. DEVILLE
- Éléments de propagation électromagnétique 160 p. (B) — Ph. ROSNET
- Techniques micro-ondes. Dispositifs passifs et tubes micro-ondes Cours Supélec 320 p. (C) — M. HÉLIER
- Optoélectronique. Composants photoniques et fibres optiques Cours Supélec 320 p. (C) — Z. TOFFANO
- Le radar. Théorie et pratique Cours Supélec 160 p. (C) — J.-M. COLIN

optique :
- Optique physique. Interférences, diffraction, holographie. Cours et exercices 192 p. (A) — Fl. WEIL
- Optique moderne. Polarisation, lasers, fibres optiques. Cours et exercices 224 p. (B) — Fl. WEIL
- Exercices corrigés d'optique. Optique instrumentale. Optique de Fourier 192 p. (B) — J. SURREL

acoustique :
- Biophysique de l'environnement sonore 192 p. (B) — C. GELIS
- Acoustique générale 352 p. (C) — C. POTEL, M. BRUNEAU

géophysique :
- Murmures ionosphériques. Techniques de réception sous le seuil de 100 kHz 216 p. (C) — J-J. DELCOURT

géologie :
- Pétrologie sédimentaire 264 p. (B) — F. BOULVAIN

environnement :
- Les traitements de l'eau. Cours et problèmes résolus 256 p. (B) — Cl. CARDOT
- Techniques appliquées au traitement de l'eau 256 p. (B) — (coord.) Cl. CARDOT
- Pollution atmosphérique. Causes, conséquences, solutions, perspectives 224 p. (B) — P. MASCLET
- La lutte biologique. Application aux arthropodes et adventices. 320 p. (B) — B. PINTUREAU
- Biodégradation des matériaux. (288 p. (C) — A. CORNET, F. FEEUGEAS, B. TRIBOULET
- Gestion des déchets. Réglementation, organisation, mise en œuvre 224 p. (A) — Th. ROGAUME
- Traitement des déchets. Valorisation, élimination. 288 p. (A) — A. ADDOU

chimie :
- Révisions et autoévaluation en chimie structurale. 240 p. (A) — C. WATERLOT
- Comprendre la chimie organique 224 p. (A) — A. LASSALLE, D. ROBERT
- Assimiler la chimie organique 192 p. (A) — A. LASSALLE, D. ROBERT
- La chimie en IUT et BTS. Cours et exercices résolus 224 p. (A) — F. VAISSIAUX
- Chimie des solutions. Résumés de cours et exercices corrigés 224 p. (B) — P.-L. FABRE

génie chimique :
- Thermodynamique et cinétique chimique. Résumés de cours et exercices 224 p. (B) — P.-L. FABRE
- Cinétique et catalyse hétérogènes 320 p. (C) — B. GILOT, R. GUIRAUD
- Réactions et réacteurs chimiques 288 p. (B) — M. GUISNET, S. LAFORGE, D. COUTON
- Génie chimique. Les opérations unitaires 312 p. (C) — D. MORVAN

analyse physico-chimique :
- Les techniques de laboratoire 160 p. (A) — E. BOURGUET, C. AUGÉ
- Spectrométrie de masse 320 p. (C) — G. DUGUAY
- Séparation et analyse des biomolécules. Méthodes physico-chimiques 256 p. (B) — J.-P. SINE

- Actions mécaniques. Statique. Inertie. De la théorie aux applications 224 p. (A) Cl. CHÈZE, F. BRONSARD
- Vibrations des structures 224 p. (B) G. VENIZELOS

milieux continus :
- Mécanique des milieux déformables 288 p. (B) M. FOURAR, Cl. CHÈZE
- Théorie microscopique des liquides 480 p. (C) J.-L. BRETONNET
- Les écoulements de fluides newtoniens 384 p. (C) J.-N. GENCE

génie mécanique
- Détermination des éléments de machines 360 p. A. BOURDON, L. MANIN, D. PLAY
- Conception et construction des moteurs alternatifs 288 p. (C) Ph. ARQUÈS
- Transmissions mécaniques de puissance. Boites de vitesses automatiques 288 p. (C) Ph. ARQUÈS
- Ingénierie des turbomachines. Cours et exercices résolus 288 p. (C) M. PLUVIOSE

structures :
- Dimensionnement des structures. Résistance des matériaux 224 p. (B) D. CHÈZE
- Mécanique des structures. Du calcul analytique au calcul matriciel 288 p. (B) J.-Ch. CRAVEUR, Cl. CHÈZE
- Vibrations des structures pour l'ingénieur et le technicien 264 p. (C) B. COMBES
- Comprendre les éléments finis. Structures 288 p. (C) A. CHATEAUNEUF

thermodynamique :
- La thermodynamique des principes aux applications 312 p. (C) Cl. CHEZE, P. BAUER
- Réactions thermiques en phase gazeuse. Modélisation 288 p. (C) G.-M. CÔME
- La méthode modale en thermique 320 p. (C) G. LEFEBVRE
- Transferts thermiques, application à l'habitat. Méthode nodale 224 p. (C) H. CORTES, J. BLOT
- Combustion. Inflammation, combustion, pollution, applications 320 p. (C) Ph. ARQUÈS

énergétique :
- Moteurs alternatifs à combustion interne. De la théorie à la compétition 288 p. (B) Ph. ARQUÈS
- Machines à fluides. Principes et fonctionnement 288 p. (C) M. PLUVIOSE
- Conversion d'énergie par turbomachines 288 p. (C) M. PLUVIOSE
- Propulseurs aéronautiques et spatiaux 288 p. (C) P. BAUER
- Piles à combustible. Principes, modélisation, applications 192 p. (B) B. BLUNIER, A. MIRAOUI
- Énergie solaire. Calculs et optimisation 320 p. (B) J. BERNARD
- Énergie nucléaire 1. De la théorie aux applications 256 p. (B) J. BERNARD
- Énergie nucléaire 2. Les réacteurs nucléaires électrogènes 288 p. (B) J. BERNARD

science des matériaux :
- Introduction à la cristallochimie. Solides cristallisés et empilements compacts 160 p. (A) D. RIOU
- Propriétés et comportements des matériaux 320 p. (B) A. CORNET, F. HLAWKA
- Métallurgie mécanique 320 p. (B) A. CORNET, F. HLAWKA
- Fatigue des structures. Endurance, rupture, critères, contrôle, durabilité 320 p. (C) G. HENAFF, F. MOREL
- Endommagement interfacial des métaux 256 p. (C) G. SAINDRENAN, R. LE GALL, F. CHRISTIEN
- Cycle de vie des surfaces industrielles (312 p. (C) F. HLAWKA, A. CORNET

génie civil :
- Béton armé. Application de l'eurocode 2 224 p. (B) R. NICOT
- Analyse et dimensionnement sismiques 224 p. (B) P. LESTUZZI

productique :
- Méthodes, productique et qualité 224 p. (B) J.-M. CHATELET
- Maintenance industrielle 288p. (B) J.M. AUBERVILLE
- Analyse et maintenance des automatismes industriels 192 p. (B) A. REILLER
- TGAO La technologie de groupe 288 p. (C) A. NADIF

génie industriel :
- Maîtriser la conduite de projet 192 p. (A) C. ALONSO
- Management de projet technique 192 p. (B) C. CAZAUBON, G. GRAMACIA, G. MASSARD
- Organisation et génie de production 224 p. (B) F. LAMBERSEND
- Méthode d'aide à la décision. Approche théorique et études de cas 192 p. (B) R. LABBÉ

électricité générale :
- Vade-mecum d'électrotechnique 312 p. (A) C. LE TRIONNAIRE, J.-P. PICHENY
- Circuits électriques, Régimes continu, sinusoïdal et impulsionnel 192 p. (A) J.-P. BANCAREL
- Les lois de l'électricité 288 p. (A) M. PIOU
- Annales d'électrotechnique BTS Maintenance 256 p. (A) D. VINCENT, N. ORTEGA
- Annales d'électrotechnique BTS Maintenance 1997/2008 224 p. (A) D. VINCENT
- T.P. d'électrotechnique par simulation avec PSIMDEMO 224 p. (A) F. LEPLUS

machines électriques :
- Moteurs à courant alternatif 288 p. (A) D. JACOB
- Le moteur asynchrone. Régimes statique et dynamique 160 p. (C) L. MUTREL
- Machines à courant alternatif 240 p. (B) D. NAMANE
- Modélisation et commande des moteurs triphasés 256 p. (C) G. STURTZER, E. SMIGIEL
- Électrotechnique. Machines et réseaux Cours Supélec 256 p. (C) J.-P. FANTON
- Machines électriques. Théorie et Mise en oeuvre Cours Supélec 256 p. (C) Ph. BARRET
- Machines électriques tournantes 384 p. (C) B. LAPORTE

électronique de puissance :
- Electronique de puissance, Principes, fonctionnement, dimensionnement 256 p. (A) D. JACOB
- Les redresseurs, Redresseurs à diodes, à thyristors et mixtes 336 p. (B) J. MIGNARD, C. PIN

électronique :
- Les fondamentaux en électronique 224 p. (A) P. ROCHETTE
- Des clés pour l'électronique. Travaux dirigés illustrés par simulation 160 p. (A) B. GIRAULT
- Les oscillateurs en électronique Cours et exercices corrigés 160 p. (B) G. COUTURIER
- Modulation d'amplitude, Cours et exercices 352 p. (C) F. BIQUARD
- Amplificateurs fondamentaux et opérationnels. Cours et exercices corrigés 352 p. (B) A. LANTZ
- Electronique radiofréquence Cours Supélec 256 p. (C) A. PACAUD
- Electronique analogique rapide 216 p. (C) A. FABRE
- Circuits spécialisés de l'électronique actuelle 320 p. (C) A. et D. DEVILLE

semi-conducteurs :
- Composants à semiconducteurs Cours Supélec 256 p. (C) O. BONNAUD, A. PACAUD
- Technologie mirco-électronique. Du silicium aux circuits intégrés 160 p. (B) O. BONNAUD
- Détecteurs à semi-conducteurs, Principes et matériaux 224 p. (C) J-P. PONPON
- Les semiconducteurs de puissance Cours Supélec 256 p. (C) P. ALOÏSI

électronique numérique :
- Électronique numérique. Fonctionnement, modélisation, circuits intégrés 320 p. (B) A. et D. DEVILLE
- Circuits intégrés numériques. Du transistor au microprocesseur 224 p. (A) A.-Riadh BABA-ALI

traitement du signal :
- Signaux et systèmes continus et échantillonnés 192 p. (B) M. VILLAIN
- Signaux et systèmes linéaires Cours Supélec 192 p. (B) A. PACAUD
- Traitement du signal analogique. Cours 224 p. (A) T. NEFFATI
- Traitement du signal analogique. Exercices et problèmes résolus 224 p. (B) T. NEFFATI
- Ingénierie du signal. Théorie et pratique 224 p. (B) Ph. COURMONTAGNE
- Analyse et traitement du signal. Approches pour l'ingénieur 320 p. (B) Ph. GAILLARD, R. LENGELLE
- Théorie et pratique du signal déterministe et aléatoire, continu et discret 384 p. (B) J.-P. TANGUY

filtrage numérique :
- Débuter en traitement numérique du signal 224 p. (A) J.-N. MARTIN
- Analyse et contrôle numériques du signal 192 p. (B) Ph. DESTUYNDER, F. SANTI
- Traitement numérique du signal. Théorie et applications 256 p. (C) K. KPALMA, V. HAESE-COAT

automatique :
- Ce qu'il faut savoir sur les automatismes, Fiches-résumés 256 p. (A) P. GRARE, I. KACEM
- Systèmes asservis linéaires 224 p. (B) M. VILLAIN
- Asservissements linéaires continus 288 p. (B) P. ROUSSEAU
- Commande analogique et numérique des systèmes 384 p. (B) R. KONN
- Systèmes et asservissements continus 320 p. (C) É. OSTERTAG
- Régulation PID en génie électrique. Étude de cas 256 p. (C) D. JACOB
- Problèmes résolus d'automatique 288 p. (B) Ch. BURGAT
- Problèmes résolus d'automatique par thèmes et par types d'application 256 p. (B) R. HUSSON

robotique :
- Traité de robotique. 1- Les architectures, conception,modélisation, équations 432 p. (C) C. BOP
- Commande numérique des systèmes Cours Supélec 256 p. (C) E. GODOY, É. OSTERTAG
- Commande et estimation multivariables 288 p. (C) É. OSTERTAG
- Commande automatique des systèmes linéaires, utilisation de MATLAB 256 p. (C) V. MINZU, B. LANG
- Commande et diagnostic des systèmes dynamiques 320 p. (C) R. TOSCANO
- Ingénierie de la commande des systèmes 256 p. (C) A. CROSNIER, G. ABBA, B. JOUVENCEL, R. ZAPATA

informatique industrielle :
- Bit après bit. Computers 1 320 p. (B) J.-J. MERCIER
- Séquence après séquence. Computers 2 288 p. (B) J.-J. MERCIER
- Instruction après instruction. Computers 3 320 p. (C) J.-J. MERCIER
- Circuits logiques programmables. Mémoires, PLD, CPLD, FPGA 256 p. (B) A. NKETSA
- Du binaire au processeur 320 p. (BC) E. MESNARD
- Concevoir son microprocesseur 256 p. (B) J.-Ch. BUISSON
- Logique combinatoire et séquentielle. Système, méthodes, réalisations 320 p. (C) Cl. BRIE
- Architecture des systèmes sur puce 320 p. (C) A. ATTOUI

image :
- Traitement de l'image et de la vidéo, avec exercices pratiques en Matlab et C++ 240 p. (C) R. BELAROUSSI

communication, réseaux :
- Lignes de transmission 224 p. (B) R. MEYS
- Transmission de l'information 192 p. (B) Ph. FRAISSE, D. MARTY-DESSUS, R. PROTIÈRE
- Architectures des réseaux et télécommunications 192 p. (B) P. LORENZ
- Réseaux Intranet et Internet, Architecture et mise en œuvre 336 p. (B) J. PHILIP
- Codes correcteurs. Principes et exemples 192 p. (C) J. BADRIKIAN

bases de données :
- Bases de données. Implémentation avec Access 256 p. (B) J. AUBERT
- Conception méthodique des bases de données. Un guide de bonne pratique 224 p. (A) G. BUENO
- Gradualité et imprécision dans les bases de données 320 p. (B) P. BOSC, L. LIÉTARD, O. PIVERT, D. ROCACHER

bureautique :
- Excel pour l'ingénieur 320 p. (B) Ph. BELLAN

processus temps réel :
- Approche du temps réel industriel 160 p. (A) J.-M. DE GEETER
- Gestion des processus industriels temps réel 224 p. (B) J.-J. MONTOIS

programmation :
- Alogorithmes fondamentaux et langage C 320 p. (B) J.-L. IMBERT
- Le langage C par l'exemple 320 p. (A) Ph. ROBINET
- Du procédural à l'objet : les langages C et C++ 352 p. (B) J. PHILIPP
- Belle programmation et langage C Cours Supélec 192 p. (C) Y. NOYELLE
- Programmation avec le langage Python 336 p. (C) X. DUPRE
- Compilations des langages de programmation 192 p. (C) M. GAUTIER

- La conception orientée objet, évidence ou fatalité 160 p. (B) — J.-L. CAVARERO, R. LECAT
- Conception des systèmes d'information. Méthodes et techniques 320 p. (B) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Spécification des logiciels. Deux exemples : Z et UML 320 p. (C) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés de conception logicielle. Modélisation par la pratique 320 p. (B) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés d'UML. Passeport pour une maîtrise de la notation 320 p. (C) — P. ANDRÉ, A. VAILLY
- Exercices corrigés en langage Z. Spécifications formelles par l'exemple 256 p. (C) — P. ANDRÉ, A. VAILLY

ergonomie :
- Interfaces graphiques ergonomiques. Conception, modélisation 192 p. (B) — J.-B. CRAMPES
- Analyse des tâches en ergonomie 160 p. (A) — M. MOSCATO

logistique :
- Logistique interne 160 p. (A) — L. AMODEO, F. YALAOUI

sécurité :
- Sécurité des ouvrages. Risques. Géotechnique 320 p. (C) — J.-L. FAVRE
- Risques et sécurité 224 p. (C) — J.-F. GUYONNET

économie :
- Gestion financière. Analyse et politique financières de l'entreprise 256 p. (B) — A. RIVET
- Méthodes mathématiques pour les finances 384 p. (C) — J.-Ph. ARGAUD, O. DUBOIS
- Les marchés à terme agricoles 256 p. (B) — N. HABERT
- La Bourse et les produits boursiers 320 p. (B) — D. ARNOULD

législation :
- La réglementation du travail 160 p. (A) — Ph. MALINGREY
- Le travail salarié 256 p. (A) — P. IRIART
- Connaître et comprendre le droit. Principes et cas pratiques 256 p. (B) — C. GABET

éthique :
- Science, technologie et éthique 288 p. (B) — S. LAVELLE

Achevé d'imprimer par Corlet, Imprimeur, S.A. - 14110 Condé-sur-Noireau
N° d'Imprimeur : 153764 - Dépôt légal : février 2013 - *Imprimé en France*

La collection TECHNOSUP dirigée par Claude Chèze est une sélection d'ouvrages dans toutes les disciplines, pour les filières technologiques des enseignements supérieurs.

Niveau A	Approche (éléments, résumés ou travaux dirigés)	IUT - BTS - 1er cycle
Niveau B	Bases (cours avec exercices et problèmes résolus)	IUP - Licence
Niveau C	Compléments (approfondissement, spécialisation)	Écoles d'ingénieurs, Master

L'ouvrage : niveau B (IUP - Licence)

Aux étudiants en génie de l'environnement et aux professionnels concernés par les problèmes de l'eau, est proposé un panorama complet et synthétique des procédés physico-chimiques et biologiques de traitement des eaux potables et eaux usées. L'ouvrage analyse les processus de base (coagulation, décantation, filtration, boues activées) et développe une théorisation de la biologie de l'épuration. Une place de choix est réservée aux nouveaux traitements (techniques membranaires, biofiltration) et aux nouveaux enjeux (sous-produits de désinfection et d'épuration).

Le cours, clair et facilement abordable, est complété par des exercices concrets et des problèmes entièrement résolus.

L'auteur :

Claude Cardot, agrégé de génie biologique-biochimie est enseignant au lycée de Borda à Dax, où il a participé à la mise en place du BTS métiers de l'eau. Il a développé des cycles de conférences, animé diverses formations de techniciens et il est co-auteur de l'ouvrage Techniques appliquées au traitement de l'eau *paru dans la même collection.*



Illustration de couverture : Dessin de Léonard de Vinci.



www.editions-ellipses.fr